



Évolution morphologique par diffusion de surface et application à l'étude du démouillage de films minces solides.

Erwan Dornel

► To cite this version:

Erwan Dornel. Évolution morphologique par diffusion de surface et application à l'étude du démouillage de films minces solides.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00188296

HAL Id: tel-00188296

<https://theses.hal.science/tel-00188296>

Submitted on 16 Nov 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER, GRENOBLE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE ET DE LA SANTÉ
DE GRENOBLE

Numéro d'étudiant : 20405539

THÈSE

présentée en vue d'obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
en **Physique**

par

Erwan DORNEL

**Évolution morphologique par diffusion de surface
et application à l'étude du démouillage de films minces solides.**

Soutenue le 09 Novembre 2007 devant la commission d'examen.

Membres du Jury

M. Philippe PEYLA	Président
M. Pierre MÜLLER	Rapporteur
M. Alberto VERGA	Rapporteur
M. Joël EYMERY	Directeur de thèse
M. Oleg KONONCHUK	Examineur
M. Jean-Charles BARBÉ	Examineur

« Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser de proposer des idées neuves et ensuite de les vérifier. Il est aussi bien sûr de reconnaître publiquement ses erreurs. »

Pierre Gilles de Gennes, prix Nobel de physique en 1991 pour l'ensemble de ses travaux sur la matière condensée, décédé le 18 Mai 2007.

À mes grands-pères.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Grenoble, au sein du Laboratoire d'Electronique de Technologie et d'Instrumentation (LETI) et du pôle d'innovation en Micro et NAno TEChnologies (MINATEC), et a été dirigé par le Dr Joël Eymery.

Je remercie l'ensemble des membres de mon jury pour l'attention qu'ils ont porté à ce travail. Je remercie M. Philippe Peylat, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, de me faire l'honneur de présider la commission d'examen. Je remercie M. Pierre Müller et M. Alberto Verga, Professeurs à l'Université de Provence (faculté des Sciences de Luminy, Aix-Marseille) qui me font l'honneur de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie également M. Philippe Peyla, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble et M. Oleg Kononchuk, Ingénieur-Docteur de l'entreprise SOITEC, pour accepter de juger ce travail en tant qu'examinateur.

Je voudrais témoigner ma profonde reconnaissance au Dr Jean-Charles Barbé, Ingénieur-Docteur au CEA-LETI, pour avoir assuré un suivi quotidien de ce travail. Je tiens à lui faire part de ma gratitude de m'avoir fait bénéficier de ses larges connaissances scientifiques et de son expérience. Je lui suis reconnaissant de sa présence et du temps qu'il m'a consacré et suis particulièrement touché par la valeur humaine qu'il a su ajouter à ce travail de thèse. Je tiens également à le remercier pour avoir su valoriser industriellement ce travail tout en gardant un oeil scientifique et technique accru.

Je remercie sincèrement Joël Eymery d'avoir rendu possible le bon déroulement de cette thèse et de s'être toujours montré disponible. Je le remercie également pour ses conseils constructifs, notamment par son oeil critique sur mes résultats et par son sens aigu de la communication écrite comme orale.

Je tiens à remercier François de Crécy pour avoir enrichi, au cours de ces trois années et sans obligation aucune, les nombreuses réunions d'avancement de ma thèse. Je le remercie également pour m'avoir communiqué une partie de sa maîtrise du langage mathématique appliqué à la physique qui ont permis la construction de modèles adaptés.

Je les remercie tous trois de m'avoir inculqué la rigueur nécessaire à tout travail de recherche scientifique.

J'ai eu l'honneur de travailler dans un institut d'exception dont l'accueil et l'écoute des acteurs m'ont beaucoup touché. Mes remerciements vont à Fabien Boulanger pour son soutien managérial, pour m'avoir apporté sa confiance et pour la considération de mon travail, à Corine Pantiny pour m'avoir aidé à comprendre les rouages de l'administration du CEA et à Estelle Brague pour sa réactivité à mes problèmes administratifs.

Je suis très reconnaissant envers Jacques Villain, Frédéric Lançon, Jean-Jacques Métois, Andreas Saül, Benoît Mathieu et Didier Jamet pour leurs multiples discussions enrichissantes.

Je tiens également à remercier tous les acteurs de salle blanche du LETI : tout d'abord

Maud Vinet pour m'avoir mis en relation avec les bons interlocuteurs face à chacun de mes problèmes spécifiques, puis Jean-Michel Hartmann pour ses nombreuses explications sur l'épitaxie ainsi que Jean-François Damlencourt et Gilles Rabillé pour avoir passé du temps à réaliser mes épitaxies ; ensuite, les personnes qui m'ont formé en métrologie, particulièrement Yves Campidelli qui a su me donner les ficelles d'une utilisation la plus correcte de l'AFM-2D, ainsi que Johan Foucher et Jérôme Thiault qui ont su me vanter à raison les particularités de l'AFM-3D ; également Virginie Maffini Alvaro qui rend les coupes FIB un jeu d'enfant ; et enfin Vincent Delaye et François Aussenac qui accèdent du bout de leurs doigts à l'échelle atomique et font des coupes TEM des œuvres d'art. Je dois beaucoup aux différents chefs de projet que sont Carine Jahan, Olivier Faynot, Thomas Ernst, Yves Morand, François Andrieu et Stéphan Landis.

On ne peut parler de simulation au LETI sans évoquer Olga Cueto, Pierrette Rivallin, Pascal Scheiblin, Philippe Blaise et Sylvain Barraud, que je remercie pour leurs nombreux conseils en programmation. Ces simulations n'ont pu faire chauffer les serveurs du CEA sans nos administrateurs système que sont Jean-François Proth, Michel Neuwirth et Bernard Thomas. La forme de ce manuscrit n'aurait pu être telle sans Olivier Bonno et Emmanuelle Sarrazin qui m'ont fait découvrir les possibilités de Latex.

Je souhaite remercier chaleureusement Chloé Pierson, pour son rôle de Muse qui m'a donné le courage d'écrire ce manuscrit sans relâche. Je la remercie également d'avoir accepté de relire ce manuscrit. Il serait ingrat et inique de ne pas remercier mon co-bureau Pierre-Yves Prodhomme. Je remercie également Marie-Anne Jaud pour ses divers conseils tout au long de ces trois années. Enfin, je n'oublierais pas d'associer à ce travail ma famille et mes amis qui m'ont apporté leur soutien. En particulier, je remercie ma mère à qui je dois ma persévérance, mon père à qui je dois ma curiosité et Christine à qui je dois la facilité de remise en question de soi et de nos évidences, trois qualités nécessaire à un chercheur.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Introduction au phénomène de diffusion de surface	3
Introduction	3
1.1 Motivations pour l'étude du démoillage en microélectronique	3
1.2 Mécanismes de transport de matière à la surface d'un état condensé	4
1.3 Généralités sur l'étude des surfaces et interfaces	5
1.3.1 Définition d'une surface et d'une interface	5
1.3.2 Définition des grandeurs volumiques	6
1.3.3 Grandeurs d'excès d'une surface	7
1.3.4 Définition du potentiel de diffusion	8
I Démoillage de films non contraints	9
2 Caractérisation du démoillage de films fins non contraints	11
Introduction	11
2.1 Système, procédé technologique et outils de caractérisation	11
2.1.1 Système d'étude et procédé expérimental	11
2.1.2 Outils de caractérisation	12
2.2 Phénoménologie du démoillage à partir des bords orientés selon $\langle 110 \rangle$	13
2.3 Effets d'anisotropie	15
2.3.1 Anisotropie de l'énergie de surface : facettage	15
2.3.2 Passage d'un schéma de démoillage 2D à un schéma 3D	17
2.3.3 Démoillage à partir d'une surgravure selon $\langle 100 \rangle$	19
2.3.4 Démoillage à partir des coins des motifs et à partir d'une croix	20
2.3.5 Perlage	20
Conclusion	21
3 Simulation du démoillage de motifs fins non contraints	23
Introduction	23
3.1 Modèle physique	23
3.2 Méthodes numériques	25
3.2.1 Méthodes générales au problème de diffusion de surface	25
3.2.2 Méthodes spécifiques au problème de démoillage	28
3.3 Vérification du code	29
3.3.1 Lissage d'un film infini	30

3.3.2	Forme libre à l'équilibre thermodynamique ou surface de Wulff	31
3.4	Résultats de simulation du démouillage	31
3.4.1	Démouillage d'un matériau isotrope	32
3.4.2	Films présentant une énergie de surface anisotrope	38
Conclusion	46
II	Instabilités de films contraints	47
4	Impact expérimental de la contrainte sur le démouillage de films fins	49
Introduction	49
4.1	Démouillage pleine plaque	49
4.2	Démouillage de films mis en motifs	52
4.2.1	Démouillage à partir d'une surgravure selon $\langle 110 \rangle$	52
4.2.2	Démouillage à partir des coins	52
4.2.3	Démouillage à partir des bords $\langle 100 \rangle$	52
4.2.4	Facettage	53
Conclusion	55
5	Simulation de l'instabilité des films infinis contraints	57
Introduction	57
5.1	Modèle physique	57
5.2	Modèle mathématique	58
5.2.1	Expression discrète du potentiel de diffusion	58
5.2.2	Mise en oeuvre dans MOVEFILM	59
5.2.3	Résolution du problème mécanique par Cast3M	60
5.3	Validation du code	62
5.4	Dynamique d'évolution d'une perturbation locale	64
5.4.1	Méthode d'investigation	64
5.4.2	Résultats	64
5.4.3	Analyse aux déformations moyennes et notion d'épaisseur résiduelle	65
5.4.4	Influence de la déformation	69
5.5	Influence de l'épaisseur du film et de la rigidité du substrat	71
5.5.1	Influence de l'épaisseur initiale h_0 du film	71
5.5.2	Influence de la rigidité du substrat	72
Conclusion	74
6	Simulation du démouillage des motifs fins contraints	77
Introduction	77
6.1	Gestion de la ligne triple	77
6.1.1	Modélisation du champ de contrainte par la mécanique de la rupture	78
6.1.2	Calcul de la contribution élastique du potentiel sur la ligne triple	79
6.1.3	Propositions de méthodologies d'implémentation	82
6.2	Résultats de simulation	83
6.2.1	Convergence en maillage	84
6.2.2	Comparaison du démouillage entre des films contraints et non contraints	85
6.2.3	Longueur d'onde des instabilités des motifs contraints	85

6.2.4	Influence de l'angle au point triple	86
6.2.5	Influence de la déformation biaxiale imposée à l'interface	87
Conclusion	88
III	Étude d'autres systèmes	89
7	Étude de l'influence du recuit hydrogène sur des nanofils	91
Introduction	91
7.1	Procédé expérimental	91
7.1.1	Enchaînement technologique d'obtention des nanofils	91
7.1.2	Outils de caractérisation utilisés.	93
7.2	Influence des recuits de nanofils	95
7.2.1	Vue globale par TEM et MEB	95
7.2.2	Quantification des effets par AFM	96
7.3	Discussion et comparaison des effets du recuit par des simulations MOVEFILM .	100
7.3.1	Diminution de la rugosité	101
7.3.2	Arrondissement de la section des fils	102
7.3.3	Rupture des fils	103
7.3.4	Impact technologique	105
Conclusion	106
8	Simulation de systèmes axisymétriques	109
Introduction	109
8.1	Modèle mathématique	109
8.1.1	Calcul des potentiels	110
8.1.2	Calcul des flux	110
8.1.3	Calcul des incréments de matière	111
8.1.4	Calcul des déplacements	111
8.2	Simulation de fils infinis et semi-infinis	112
8.2.1	Fil infini : instabilité de perlage	112
8.2.2	Fil semi-infini avec une extrémité libre	113
8.2.3	Fil semi-infini avec une extrémité en contact avec un réservoir de matière	115
8.2.4	Fil ou puits en contact avec le substrat	117
8.3	Simulation de systèmes finis : puits et tranchée uniques	117
8.3.1	Description des systèmes « puits » et « tranchée »	119
8.3.2	Puits et tranchées dans un matériau massif sans masque	119
8.3.3	Puits et tranchées dans un matériau massif avec masque	122
8.3.4	Sur oxyde	123
8.4	Simulation de systèmes finis : tranchées multiples	124
8.4.1	Sans masque	124
8.4.2	Avec masque	125
Conclusion	127

9 Simulation de systèmes polycristallins	129
Introduction	129
9.1 Problématique du joint de grains et méthodes numériques	129
9.2 Creusement au joint de grains	131
9.2.1 Système d'étude	131
9.2.2 Évolution morphologique	131
9.2.3 Analyse de l'équilibre de la ligne triple	134
9.2.4 Conclusion sur l'étude du creusement aux abords d'un joint de grains . .	135
9.3 Frittage	137
9.3.1 Système	137
9.3.2 Évolution morphologique	137
9.3.3 Conclusions de l'étude du frittage	138
9.4 Discussion et conclusions de l'étude du joint de grains	139
Conclusion générale	141
Annexes	145
A Calcul du potentiel	147
A.1 Forme discrète de la partie capillaire du potentiel μ_{cap}	148
A.1.1 À contraintes nulles	148
A.1.2 À contraintes non nulles	150
A.2 Forme discrète de la contribution élastique du potentiel μ_{el}	151
A.3 Forme discrète du potentiel en coordonnées cylindriques	153
A.3.1 Calcul des coordonnées de la courbe iso-matière	154
A.3.2 Calcul du potentiel	154
B Équilibre et calcul du potentiel au point triple	157
B.1 Ligne triple entre un film, un gaz et un substrat fixe et plan	157
B.2 Ligne triple entre un joint de grains et une surface libre	159
B.3 Ligne triple entre trois espèces quelconques	161
B.4 Interprétation et conclusion	163
C Modèles d'anisotropie d'énergies de surface	165
C.1 Diagramme de Wulff	165
C.2 Modèle de Zhang	166
C.3 Modèle « fonction δ » et « spike-function »	166
C.4 Modèle de liaisons coupées	167
C.4.1 Expression du γ -plot	167
C.4.2 Corrélation avec des calculs de dynamique moléculaire	170
D Traitement numérique des images AFM par les figures de pôles	173
E Détermination du coefficient d'adimensionnalisation B	177
E.1 Rappel sur le coefficient d'adimensionnalisation B	177
E.2 Extraction du coefficient B à partir de tranchées	178
E.2.1 Procédé expérimental	178

E.2.2	Résultats	179
E.3	Extraction du coefficient B à partir de puits	181
F	Dynamique d'une nappe par diffusion de surface	183
G	Calcul du champ de contrainte proche de la ligne triple	187
G.1	Géométrie et hypothèses du système étudié	187
G.2	Équations de bilan des forces	188
G.3	Recherche d'une solution particulière	190
G.4	Recherche des solutions générales	191
G.5	Solution globale	193
G.6	Énergie élastique	194
H	Calcul de la contribution élastique du potentiel proche de la ligne triple	195
H.1	Géométrie et hypothèses du système étudié	195
H.2	Énergie élastique totale au voisinage de l'angle	196
H.3	Contribution élastique du potentiel sur le point triple	196
H.3.1	Calcul de la variation de l'énergie élastique	197
H.3.2	Calcul de la variation du nombre d'atomes	198
H.3.3	Expression de la contribution élastique du potentiel au point triple	199
H.4	Équilibre au point triple	199
	Symboles utilisés	201
	Bibliographie	207

Introduction générale

Le présent travail porte sur l'évolution morphologique d'un matériau en phase solide lorsqu'une diffusion des atomes en surface est considérée. Les fluctuations de surface produites sont d'autant plus importantes que le rapport de la surface du système sur son volume est grand. C'est pourquoi cette problématique est rencontrée dans le domaine de la microélectronique qui diminue constamment les tailles de ses briques élémentaires afin d'obtenir des composants électriques de plus en plus denses. Les systèmes étudiés lors de ce travail de thèse sont essentiellement des films minces de silicium, matériau encore de très loin le plus utilisé en microélectronique. Mais, cette problématique est générique. Nous la retrouvons par exemple en métallurgie pour des applications de type frittage et en microtechnologie pour la formation d'agrégats de catalyseur.

Les instabilités de surface se rencontrent dès que la température du système est suffisante pour générer un transport de matière. Antérieurement au mouvement de matière, le système se trouve dans un état instable et l'apport d'énergie thermique permet une évolution vers un état stable. Il serait donc préférable, de parler de « modification morphologique » plutôt que de « développement d'instabilité ». Parmi les différents types de transport de matière en phase solide, ce travail se focalise exclusivement sur le processus de diffusion de surface qui, nous le verrons, peut être considéré comme prédominant dans notre étude.

Une des causes essentielles de l'évolution morphologique des films minces de silicium utilisés en microélectronique vient de l'instabilité intrinsèque des bords libres produisant une récession du solide sur son substrat et un morcellement du film. Ces deux phénomènes sont respectivement appelés démouillage et agglomération. Une seconde cause d'instabilité que nous avons étudiée est la présence de contraintes élastiques introduites intentionnellement dans le film. L'engouement pour cette approche s'explique par l'amélioration des performances des dispositifs microélectroniques sous la contrainte élastique.

Ce travail de thèse répond donc primitivement à un problème technologique. Son objectif est double : tout d'abord, étudier et comprendre le phénomène d'agglomération des films minces solides ; puis, proposer des méthodes pour éviter, amenuiser ou au contraire accentuer l'agglomération ; en somme, dégager des méthodes pour maîtriser l'impact de la diffusion de surface sur l'évolution morphologique de films minces.

Le premier objectif a été réalisé par une méthodologie classique comprenant la modélisation, la simulation et l'expérience. Tout d'abord, le modèle a été progressivement affiné, au fur et à mesure de la maturation des idées et de la compréhension des principaux phénomènes physiques mis en jeu. Ensuite, des simulations — expériences sur le modèle — ont été réalisées. Enfin, la comparaison entre les expériences simulées et les expériences réelles a permis une meilleure compréhension des phénomènes physiques, a alimenté le modèle et a suscité de nouvelles expériences. Ainsi, les trois facettes du projet de thèse, que sont la modélisation, la simulation et l'expérience, interagissent de manière cyclique et ont été menées de front.

Le second objectif de la thèse — la proposition de solutions alternatives — peut être réalisé essentiellement de deux façons distinctes : en validant des idées grâce à des expériences réelles répondant au problème industriel et en utilisant les outils de simulation. Notons qu’une fois le travail de modélisation réalisé, ce second moyen est très efficace, compte tenu de son faible coût aussi bien en investissement matériel qu’en moyens humains.

Pour faciliter la présentation, les chapitres relatifs aux expériences et aux simulations ont été séparés (excepté le chapitre 7). Nous avons structuré ce mémoire en trois parties introduites par une présentation des notions physiques nécessaires à l’étude de la diffusion de surface (Chap. 1).

Dans la première partie, regroupant les chapitres 2 et 3, le démouillage de films non contraints est étudié. Le chapitre 2 est une approche expérimentale de l’agglomération des films minces de silicium lors de recuits sous atmosphère hydrogénée. Le chapitre 3 pose les bases du modèle de diffusion de surface qui a permis de développer l’outil numérique « MOVEFILM » et expose les résultats de simulations. Dans ces deux chapitres, l’accent est mis sur les effets d’anisotropie qui sont spécifiques de l’état solide.

Dans la deuxième partie, regroupant les chapitres 4, 5 et 6, le démouillage de films contraints est étudié. Alors que la surface d’un film infini non contraint se lisse par diffusion de surface [1], la surface libre d’un matériau contraint peut ne pas être stable [2, 3]. Ce problème, couplant la capillarité et l’élasticité, est connu sous la dénomination d’« instabilité d’Asaro–Tiller–Grinfeld », que nous noterons « ATG ». Il a été récemment étudié par Spencer [4] pour des films fins solides. Comme pour la première partie, nous proposons une étude expérimentale (Chap. 4), avant de nous pencher sur l’étude numérique (Chaps. 5 et 6). Dans ce second volet, nous avons voulu étudier la dynamique de l’instabilité d’ATG appliquée aux films minces infinis de silicium, en proposant une analyse du comportement non-linéaire de cette instabilité (Chap. 5). Cette partie s’achèvera sur l’étude du démouillage de motifs (films finis) contraints (Chap. 6).

La troisième et dernière partie, regroupant les chapitres 7, 8 et 9, est un élargissement du travail précédent que nous appliquerons à l’étude d’autres systèmes. Cette partie permet la valorisation de l’outil numérique MOVEFILM. Le chapitre 7 est une étude expérimentale et numérique de l’évolution morphologique de nanofils de silicium, dispositif émergeant en nanotechnologie. Pour cette étude, une évolution du code MOVEFILM pour la simulation de systèmes axisymétriques a été nécessaire. D’autres systèmes axisymétriques ont été imaginés tels que des puits cylindriques gravés dans le film. Les résultats de l’évolution de ces systèmes sont regroupés dans le chapitre 8 qui met en lumière un nombre important d’applications dans le domaine des micro et nanotechnologies. Enfin, la prise en compte d’un joint de grains par un modèle original nous a permis d’aborder le problème métallurgique de formation d’un sillon aux abords d’un joint de grains (Chap. 9).

Chapitre 1

Introduction au phénomène de diffusion de surface

Introduction

Ce chapitre introductif précise les motivations pour l'étude de l'agglomération de films minces (§ 1.1), justifie la modélisation du phénomène d'agglomération par la diffusion de surface (§ 1.2), et introduit les grandeurs nécessaires à l'étude de l'évolution morphologique par diffusion de surface (§ 1.3).

1.1 Motivations pour l'étude du démouillage en microélectronique

La problématique du démouillage de films fins est apparue en microélectronique lors de la fabrication des transistors. La Fig. (1.1) retrace les blocs simplifiés des étapes technologiques de fabrication d'un transistor métal-oxyde-semiconducteur à effet de champ, désigné par l'acronyme MOSFET pour « Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor ». Les substrats de silicium sur isolant (SOI pour « Silicon On Insulator ») sont constitués d'un film de silicium sur un oxyde dit enterré appelé BOx pour « Buried Oxide », reposant lui-même sur une grande épaisseur de silicium servant de support mécanique.¹ Pour un fonctionnement optimal des transistors SOI, l'épaisseur du film de silicium dans lequel le transport des porteurs de charge se fera, doit être environ six fois plus petite que la longueur de la grille. Ainsi, si nous désirons concevoir un transistor ayant une longueur de grille de 65 nm, l'épaisseur du film de silicium doit être de l'ordre de 10 nm. Cette épaisseur de film correspond à une technologie FDSOI « Fully Depleted SOI ». Pour obtenir de telles épaisseurs à partir de substrats commerciaux, les films sont amincis (Fig. 1.1.a), avant que la grille ne soit fabriquée (Fig. 1.1.b). Ensuite, des espaceurs sont réalisés de part et d'autre de la grille de manière à dissocier électriquement les futures électrodes source et drain de la grille. Pour en diminuer les résistances d'accès, il est nécessaire que ces zones possèdent un volume conséquent. Le film est donc surélevé par homoépitaxie sélective (Fig. 1.1.c1).² Préalablement à cette épitaxie il est

¹La fabrication et les avantages des substrats SOI peuvent être trouvés sur le site de SOITEC. Voir respectivement www.soitec.com/fr/recherche-developpement et www.soitec.com/fr/activites.

²L'épitaxie est dite sélective quand le matériau croît sur un matériau exclusivement.

nécessaire que la surface de silicium soit la plus propre possible pour ne pas engendrer de résistance d'accès supplémentaire. Nous procédons donc classiquement à un nettoyage chimique puis à un recuit pré-épitaxie. Lors de ce recuit, la surface du silicium est à nue et est sujette au phénomène de démouillage et d'agglomération (Fig. 1.1.c2). Nous parlons de démouillage quand le film se retire et d'agglomération quand, par la suite, il se forme des agglomérats. Nous comprenons que le phénomène d'agglomération est rédhibitoire pour la suite du procédé de fabrication. En effet, l'agglomération engendre une perte de connectivité. Ce problème est dû à une modification de la topologie par un transport de matière à la surface du film. Il est donc nécessaire de définir les mécanismes de transport de matière pour pouvoir traiter ce problème d'agglomération. Dans notre travail, nous utiliserons un modèle continu (mésoscopique) et non un modèle atomique.

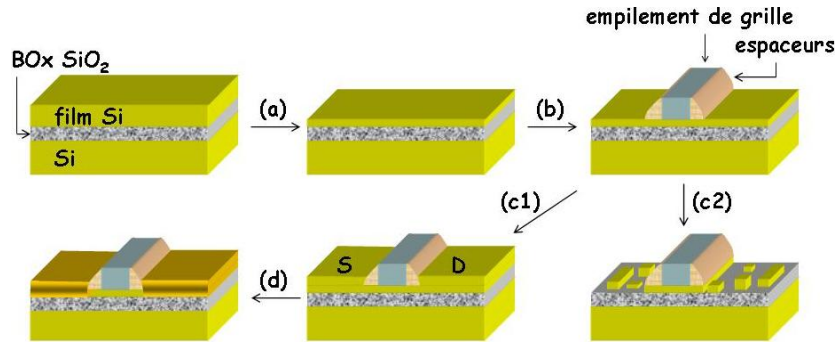


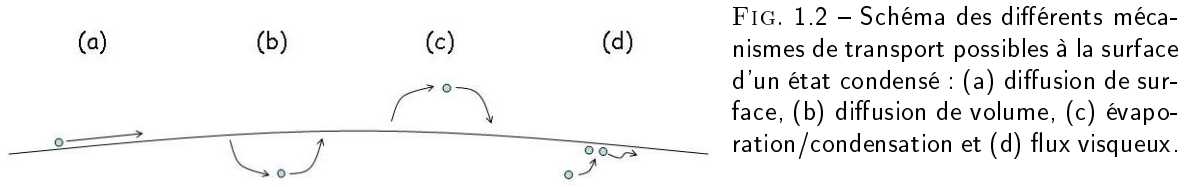
FIG. 1.1 – Schéma des étapes technologiques simplifiées de fabrication de transistors SOI. À partir d'un SOI : (a) amincissement, (b) fabrication de l'empilement de grille et des espaceurs, (c1) ré-épitaxie des contacts source (S) et drain (D), (d) implantation des zones de source et drain. L'étape de ré-épitaxie engendre le problème d'agglomération du film de silicium (c2).

1.2 Mécanismes de transport de matière à la surface d'un état condensé

Les différents modes de transport de matière à la surface d'un état condensé ont été répertoriés et comparés par Herring [5] et Mullins [6] et sont schématisés sur la Fig. (1.2). Le transport de matière le plus simple à imaginer est la diffusion de surface (Fig. 1.2.a) : c'est le déplacement de la matière le long de la surface. Nous verrons en détail le formalisme de ce phénomène au Chap. 3. Le transport de matière peut également se faire en volume dans le matériau (Fig. 1.2.b). Nous parlons alors de diffusion de volume. Dans ce cas, l'équation de transport s'obtient par un bilan de concentration en volume. À l'inverse, nous pouvons imaginer une diffusion à travers le gaz environnant (Fig. 1.2.c). Dans ce cas, l'équation de transport est obtenue par un bilan d'atomes se condensant et s'évaporant. Cette équation s'apparente à l'équation de la chaleur obtenue par bilan d'énergie thermique. Enfin, quand le matériau est amorphe ou liquide, il peut exister une diffusion par flux visqueux (Fig. 1.2.d).

Par des considérations dimensionnelles directement en rapport avec l'ordre des équations différentielles gouvernant les différents mécanismes, Herring [5] montre que la diffusion de surface est le mode de transport prédominant pour des systèmes d'échelle réduite (Fig. 1.3.a).³

³Herring montre que les quatre types de transport que sont respectivement le transport par flux visqueux,



De plus, Mullins [6] montre que la diffusion de surface est favorisée à une température faible devant la température de fusion du matériau (Fig. 1.3.b).

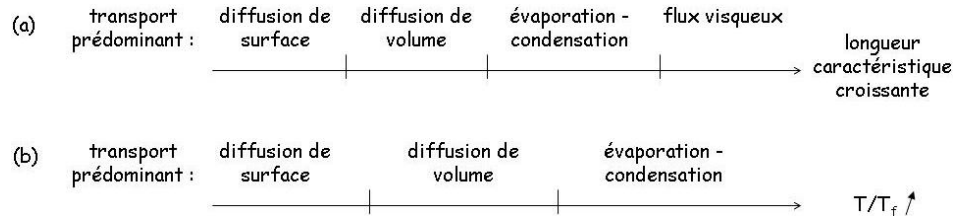


FIG. 1.3 – Évaluation de la prédominance des différents mécanismes de transport de matière en fonction (a) de la taille du système et (b) de la température T , d'après Herring [5] et Mullins [6]. T_f est la température de fusion du matériau considéré.

Étant donné que les systèmes étudiés lors de ce travail sont cristallins⁴ et compte tenu des gammes de température, de l'ordre des deux tiers de la température de fusion,⁵ et de la pression d'hydrogène de 20 Torr lors des expériences,⁶ nous faisons l'hypothèse que la diffusion de surface est le transport de matière prépondérant dans l'ensemble de ces travaux de thèse. De plus, il est connu qu'une atmosphère hydrogénée favorise la diffusion de surface du silicium [7].

1.3 Généralités sur l'étude des surfaces et interfaces

Nous allons désormais définir les outils nécessaires au traitement du problème de diffusion de surface. Pour cela, nous utilisons des notions de thermodynamique et de mécanique.

1.3.1 Définition d'une surface et d'une interface

L'étude des surfaces et interfaces prend toute son importance pour des systèmes d'échelles réduites où le rapport de la surface sur le volume est important. L'effort de recherche en microélectronique, domaine d'excellence des systèmes d'échelle nanométrique à l'état condensé, a donc glissé de l'étude des propriétés de volume des matériaux vers l'étude des propriétés de surface. La taille des motifs et des couches mis en jeu dans les systèmes utilisés pour la

l'évaporation/condensation, la diffusion de volume et la diffusion de surface peuvent s'écrire mathématiquement par des équations d'ordre 1 à 4.

⁴Le transport par flux visqueux est négligeable pour un matériau cristallin.

⁵Les températures des recuits effectués lors de cette thèse vont de 900°C à 950°C, ce qui est à comparer à la température de fusion de silicium qui est de 1414°C.

⁶À nos températures d'études, la pression partielle de silicium gazeux est négligeable, rendant négligeable le transport par évaporation/condensation.

microélectronique devenant d'ordre nanométrique, les effets de surface ne peuvent plus être négligés.

La définition d'une surface n'est pas évidente. D'un point de vue macroscopique, Luth [8] définit tout simplement la surface/interface comme la frontière entre deux domaines et Gibbs [9] la modélise par un volume nul. Par convention, une interface sépare deux phases condensées alors qu'une surface sépare une phase condensée et un gaz ou le vide. Guggenheim [10] puis Lingford [8] définissent quant à eux la surface/interface comme le lieu de variation des grandeurs thermodynamiques, de la valeur de la première phase à la valeur de la seconde. En ce sens, l'interface possède une épaisseur et donc un volume non nul. D'après ce concept, les grandeurs de surfaces peuvent être vues comme des quantités d'excès qui s'écrivent comme la différence des grandeurs réelles moins les valeurs de ces grandeurs prises en volume.

Il est étonnant, en concevant une certaine épaisseur de la surface, de se rendre compte, de la part de la surface par rapport au volume total du système. Le Tab. (1.1) propose d'évaluer ce rapport pour différents systèmes caractéristiques.

Épaisseur de la surface (nm)	Systèmes et tailles caractéristiques		
	FDSOI, Nanofils	Grains (métallurgie), Interconnexions	Microsystèmes
	10 nm	100 nm	1000 nm
0,5	27 %	3,0 %	0,3 %
1	49 %	5,9 %	0,6 %
2	78 %	11,5 %	1,2 %

TAB. 1.1 – Évaluation du pourcentage de la surface par rapport au volume total, en fonction de la taille des systèmes et en considérant une épaisseur de la surface. (« FDSOI » : Transistor complètement déserté sur SOI).

Les grandeurs de surface ou grandeurs d'excès permettant de décrire la surface sont donc intimement liées aux grandeurs de volume. Il convient donc de définir au préalable les grandeurs thermodynamiques de volume nécessaires au traitement du phénomène de diffusion de surface.

1.3.2 Définition des grandeurs volumiques

(i) Grandeurs thermodynamiques

Considérons l'énergie libre de Gibbs \mathcal{G} comme la grandeur thermodynamique mesurant la variation du travail dw suivant notre transformation thermodynamique :

$$d\mathcal{G} = -dw \quad (1.1)$$

Dans nos conditions, nous considérons une température et une pression constantes, la variation d'énergie interne totale se réduit donc à la variation de l'énergie libre de Gibbs. Étant donné que notre système est électriquement neutre et que nous n'appliquons aucun champ électromagnétique, nous négligeons le travail des forces électromagnétiques. De plus, la taille réduite du système rend le travail de la force gravitationnelle négligeable. Dans l'Éq. (1.1),

nous ne considérons donc que le travail nécessaire à la création d'une surface. Il est maintenant nécessaire d'explicitier les variations de ce travail, comme un excès d'énergie lié à la création d'une surface. Avant cela, nous allons définir les grandeurs mécaniques nécessaires.

(ii) Grandeurs mécaniques

Nous définissons usuellement le tenseur symétrique des déformations par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta U_i}{\delta x_j} + \frac{\delta U_j}{\delta x_i} \right), \quad (1.2)$$

où les U_i sont les composantes des déplacements dans la direction x_i . Le tenseur des contraintes de volume est noté $\underline{\sigma}_v$, où $\sigma_{v,ij}$ est la force dirigée vers l'axe i sur la surface de normale j de l'élément considéré. En élasticité linéaire, il est relié au tenseur des déformations par la loi de Hooke :

$$\sigma_{v,ij} = \sum_{kl} C_{v,ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (1.3)$$

où $C_{v,ijkl}$ est un tenseur d'ordre quatre, appelé rigidité et décrivant les propriétés du matériau en volume. En écrivant le travail des forces de surface et de volume par rapport à un déplacement infinitésimal, en considérant l'équilibre mécanique, et en utilisant la loi de Hooke, nous pouvons déduire que la densité d'énergie élastique en volume ω s'écrit [11] :

$$\omega = \sum_{ij} \int_0^{\varepsilon_{ij}} \sigma_{v,ij} \, d\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \varepsilon_{ij} C_{v,ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.4)$$

1.3.3 Grandeurs d'excès d'une surface

Nous sommes désormais à même de pouvoir expliciter le travail lié à la création d'une surface. Selon la définition d'une grandeur d'excès, Müller [11] calcule l'énergie d'un système dont la surface est libre et en contact avec le vide. Par différence avec l'énergie prise en volume (sans surface), nous pouvons définir les grandeurs d'excès d'énergie aux différents ordres en la déformation : l'énergie de surface $\gamma^{\varepsilon=0}$ à l'ordre 0, la tension de surface σ_s^0 à l'ordre 1 et la rigidité de surface C_s à l'ordre 2, toutes trois définies pour une déformation nulle. Avec ces définitions, nous pouvons donner la dépendance de l'énergie de surface γ^ε en fonction de la déformation :

$$\gamma^\varepsilon = \gamma^{\varepsilon=0} + \sum_{ij} \sigma_{s,ij}^{\varepsilon=0} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \varepsilon_{ij} C_{s,ijkl} \varepsilon_{kl} + o(\varepsilon^2) \quad (1.5)$$

Lors de ce travail de thèse, $\sigma_s^{\varepsilon=0}$ et C_s sont négligés. En conséquence, l'énergie de surface est alors indépendante de la déformation élastique, elle sera alors simplement notée γ . De plus, les contraintes et rigidités seront prises égales aux valeurs de volume. L'énergie liée à la création d'une quantité de surface dS et de volume dV , se réduit donc à la somme d'un travail capillaire (surfactive) et d'un travail élastique (volumique) :

$$d\mathcal{G} = \gamma dS + \omega dV \quad (1.6)$$

1.3.4 Définition du potentiel de diffusion

Nous avons discuté de l'effet d'une modification de surface. Discutons maintenant des origines d'une telle modification. Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié la diffusion de surface, c'est-à-dire le mouvement d'atomes de surface dont le moteur est la minimisation de l'énergie du système. Nous nous intéressons donc aux évolutions d'énergies par une variation du nombre d'atomes en surface. La grandeur surfacique clef de notre étude est donc le potentiel que nous nommerons « potentiel de diffusion », noté μ , et qui est défini comme la variation de l'énergie libre \mathcal{G} par rapport à une variation du nombre d'atomes de surface N de l'espèce considérée [12], à température T , pression P et déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}$ constantes :

$$\mu = \left. \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N} \right|_{T,P,\varepsilon} \quad (1.7)$$

Suivant nos conditions, la variation de l'énergie libre de Gibbs se réduit à une variation d'un travail dit capillaire et d'un travail dit élastique, seuls ces deux travaux étant pertinents pour notre étude. Le potentiel de diffusion s'écrit alors :

$$\mu = \frac{\partial}{\partial N} \left(\int_S \gamma dS + \int_V \omega dV \right) \quad (1.8)$$

De ce potentiel découle un flux d'atomes en surface. Selon l'équation de Nerst-Einstein [1], ce flux est proportionnel au gradient du potentiel de surface :

$$\vec{J} = - \left(\frac{D_s n_s}{k_B T} \right) \vec{\nabla}_s \mu, \quad (1.9)$$

où D_s est le coefficient de diffusion de surface, n_s est le nombre d'atomes de surface par unité de surface, $k_B T$ est l'énergie thermique et $\vec{\nabla}_s$ est l'opérateur gradient surfacique.

Les grandeurs γ et $C_{v,ijkl}$ caractérisant un matériau peuvent dépendre de l'orientation cristalline. Nous ne considérons dans notre étude que l'anisotropie de l'énergie de surface γ . Nous noterons que les données expérimentales sur les grandeurs de surface dépendent de paramètres supplémentaires (nature des gaz environnants, pressions partielles des gaz et traitement de surface) par rapport aux grandeurs de volume. L'étude complète d'une surface d'un matériau donné demande donc beaucoup plus d'efforts de recherche. Les données expérimentales des surfaces viennent donc plus facilement à manquer dans la littérature que les données de volume.

Sur cette base scientifique qui nous a permis d'identifier la diffusion de surface comme mécanisme de transport prépondérant et les grandeurs nous permettant de la modéliser, nous allons mener une étude expérimentale et numérique de l'évolution morphologique de systèmes. Plus particulièrement, nous traiterons le cas des films fins de silicium sur isolant.

Première partie

Démouillage de films non contraints

Chapitre 2

Caractérisation du démouillage de films fins non contraints

Introduction

Après avoir détaillé les différents mécanismes de transport de matière induisant une modification de la topologie de surface et justifié l'intérêt de l'étude du démouillage (Chap. 1), ce 2^{ème} chapitre détaille, d'un point de vue expérimental et phénoménologique, les caractéristiques du démouillage et de l'agglomération en phase solide d'un film mince de silicium sur isolant. Après une brève introduction sur le système d'étude et les procédés expérimentaux, nous dégagerons les étapes du démouillage puis développerons les effets d'anisotropie.¹

2.1 Système, procédé technologique et outils de caractérisation

2.1.1 Système d'étude et procédé expérimental

Les substrats SOI utilisés pour notre étude, proviennent de l'entreprise SOITEC et ont été obtenus par le procédé « Smart-cut ».² Ce sont des substrats de 200 mm de diamètre (« wafer » de 8 pouces), constitués d'un film monocristallin de silicium Si(001) sur un oxyde enterré (dit « BOx » pour « Buried Oxyde ») en SiO₂, lui-même sur un substrat de silicium massif monocristallin (Fig. 2.1.a). Une double oxydation puis désoxydation, respectivement sous un flux d'O₂ à 1050°C et par du HF, nous permet d'amincir le film de silicium de 140 nm à 13 ± 2 nm (Fig. 2.1.b). Le film est ensuite mis en motif par gravure locale anisotrope du film de silicium après une étape de photo-lithographie (Fig. 2.1.c). Un facteur de sécurité sur le temps de gravure est appliqué, conduisant à une surgravure dans l'épaisseur du BOx. On appellera « surgravure » la marche occasionnée dans le SiO₂. Ensuite, les échantillons ont été nettoyés par une chimie désoxydante se terminant par du HF. Dans cet état, les surfaces des motifs de silicium ainsi formés sont à nu et les liaisons pendantes sont essentiellement hydrogénées et partiellement fluorées. Ce système constitue notre état initial. Les échantillons ont ensuite subi un recuit à 900°C pendant 2 min pour certains et à 950°C durant 30 min pour les autres, sous atmosphère hydrogénée à 20 Torr. La montée en température est d'environ

¹L'essentiel de ce chapitre est contenu dans l'article [13].

²www.soitec.com

15°C par seconde et se fait par un système infrarouge. Aux températures des recuits, qui sont de l'ordre des deux tiers de la température de fusion du silicium ($T_f = 1414^\circ\text{C}$), la diffusion de surface peut être considérée comme le mécanisme de transport de matière prédominant (Chap. 1). Ces températures de recuit sont également bien inférieures aux températures de transition rugueuse des plans denses, estimées par Heyrault *et al.* [14] à 1340°C, 1370°C et au delà pour les plans $\{311\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ respectivement.

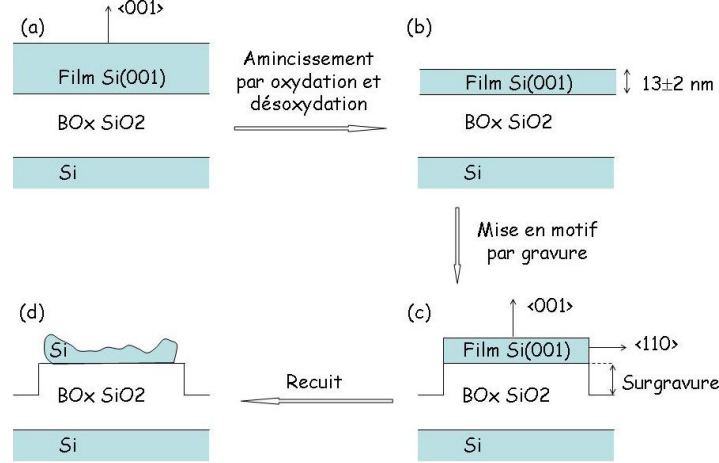


FIG. 2.1 – Schéma du système d'étude. Les substrats de silicium sur isolant (a) ont été amincis (b) puis mis en motif (c) avant de subir un recuit à haute température sous atmosphère hydrogénée (d). Durant ce recuit, le film de silicium peut démouiller la surface de l'oxyde enterré et s'agglomérer (d).

2.1.2 Outils de caractérisation

La microscopie électronique à balayage (MEB ou bien SEM pour « Scanning Electron Microscopy ») ainsi que la microscopie à force atomique (AFM pour « Atomic Force Microscopy ») ont été utilisées pour caractériser les échantillons après recuit. Le modèle de MEB utilisé lors de ce travail est le 4160 d'Hitachi.³ Certaines images MEB présentées correspondent à des coupes verticales obtenues à partir d'échantillons obtenues à l'aide d'un faisceau ionique focalisé (dit « FIB » pour « Focused Ion Beam »).⁴ Quant à la technique AFM, les images ont été acquises en mode dit « tapping ».⁵ Un outil numérique de traitement des images AFM

³De façon schématique, le principe de fonctionnement du MEB est le suivant : la surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons mono-cinétiques. La détection des électrons après interaction avec l'échantillon permet de reconstituer l'image de l'échantillon. Dans notre cas, les électrons détectés sont les électrons dits « secondaires » ; leur quantité dépend de l'angle d'incidence et non de la nature chimique de la zone échantillonnée. Le niveau de gris obtenu fournit donc directement une information sur la topologie de l'échantillon. Ce type de caractérisation se fait sous vide pour éviter une interaction entre le faisceau d'électrons et le gaz environnant.

⁴Le faisceau FIB est traditionnellement utilisé à la fois pour micro-usiner l'échantillon et pour le visualiser. Dans notre cas, le faisceau d'ions Ga n'est utilisé que pour usiner l'échantillon et est doublé d'un faisceau MEB classique pour l'observation. On parle alors d'une instrumentation « dual-beam » [15].

⁵Le mode « tapping » est un mode sans contact entre la pointe du microscope et l'échantillon, où la pointe est forcée à osciller à sa fréquence de résonance avec une amplitude de quelques nanomètres. Par des forces d'interactions à courtes distances entre l'échantillon et la pointe, l'amplitude de l'oscillation est modifiée. L'analyse de cette amplitude permet d'extraire la topologie locale.

pour obtenir des figures de pôles a été développé de manière à étudier précisément l'orientation des surfaces et de mettre en évidence la présence éventuelle de facettes.⁶

2.2 Phénoménologie du démouillage à partir des bords orientés selon $\langle 110 \rangle$

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la dynamique du démouillage de motifs dont les bords sont orientés selon $\langle 110 \rangle$, et en dégager les différentes étapes.⁷ Lors des recuits, les films se rétractent à partir des bords du motif initial.

Le profil se lisse lentement et un bourrelet de matière se forme pour réduire l'énergie de surface. Les Figs. (2.3) et (2.4) illustrent deux exemples de bourrelets de silicium sur SiO_2 parallèles à la surgravure de direction $\langle 110 \rangle$. Nous remarquons, sur la Fig. (2.3), que le bourrelet est suivi par un creux. Durant la rétraction, le bourrelet augmente et le creux devient plus profond. Au moment où le creux atteint le SiO_2 , une ligne de matière parallèle à la surgravure est détachée du reste du film. Ensuite, comme le montre la Fig. (2.4.a), ce mécanisme de création du bourrelet et du creux, puis du détachement de matière, est répété. Les Figs. (2.4.b) et (2.4.c) montrent que le SiO_2 est localement modifié au voisinage du bord de la ligne de matière conduisant à la formation d'une tranchée dont la profondeur est du même ordre de grandeur que l'épaisseur initiale du film. De plus, notons que les lignes de matière détachée (Fig. 2.4.b) présentent des fronts plus sinueux que les fronts des bourrelets en cours de formation (Fig. 2.3). Ce schéma de démouillage reste parallèle à la surgravure et est suivi d'une évolution 3D (Fig. 2.5), où le front de démouillage s'ouvre.

Une mesure précise de l'angle de contact α (angle formé entre l'interface et la surface libre du film) est importante pour évaluer la vitesse de rétraction [16–18], mais est rendue difficile en raison de la préparation de l'échantillon et des conditions d'observation. Néanmoins, il semble que l'angle de contact soit légèrement plus élevé que 90° (Fig. 2.2).⁸ De plus, nous observons sur la Fig. (2.2) une modification locale du profil du substrat (interface entre le film et le BOx). Ceci peut s'expliquer par la courbure de l'interface induite par le bilan de force au point triple ou à un démouillage réactif assisté par l'évaporation de SiO [21].

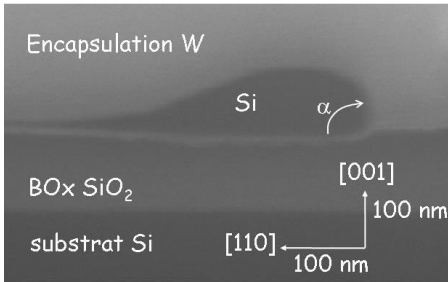


FIG. 2.2 – Image MEB du coin de rétraction d'un film de Si sur SiO_2 d'un échantillon recuit pendant 30 min à 950°C . L'image a été obtenue après un dépôt de tungstène assisté par un faisceau électronique pour former une couche d'encapsulation servant de protection pendant la coupe FIB. L'angle de prise de vue est de 38° par rapport au plan horizontal (001).

⁶Cet outil est présenté en Annexe D.

⁷Cette dynamique sera confirmée par simulation au Chap. 3.

⁸Cette valeur est à comparer à une estimation de l'angle de contact de $72 \pm 2^\circ$ mesuré à la base des facettes (311) par AFM par Lagally *et al.* [19, 20]. Cette mesure est toutefois à considérer avec précaution car la caractérisation AFM donne des images où la forme réelle de la surface est corrélée avec la forme de la sonde dont le rayon de courbure est de l'ordre de 10-15nm. Cette technique ne permet donc pas de donner une mesure fiable de l'angle de contact qui ne peut être sondé directement.

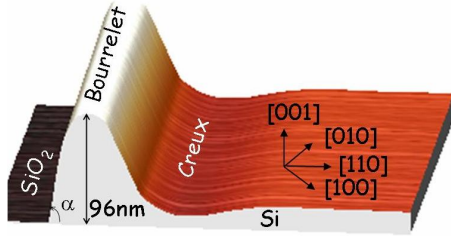


FIG. 2.3 – Image AFM de $1,5 \cdot 1,5 \mu\text{m}^2$ (mode « tapping ») du bord de rétraction d'un film de Si de 13,8 nm démouillant son support en SiO_2 à la suite d'un recuit de 30 min à 950°C . Le bourrelet principal est légèrement facetté et est suivi par un creux.

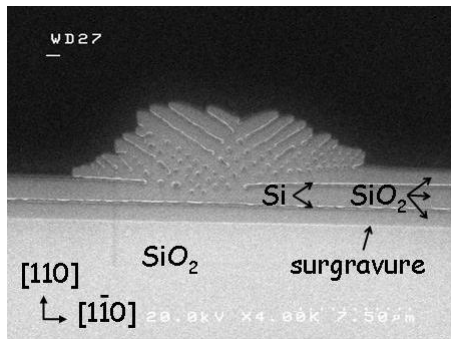
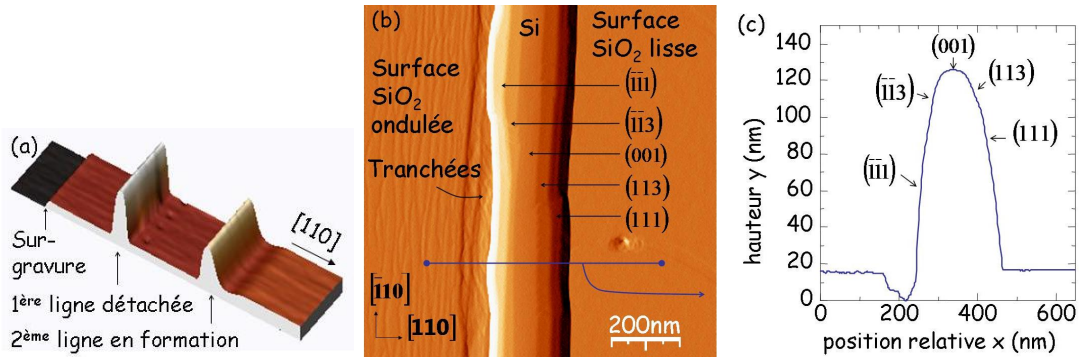


FIG. 2.5 – Image MEB de l'ouverture du front de démouillage. Passage d'un schéma de démouillage 2D à un schéma 3D sur les échantillons recuits pendant 30 min à 950°C .

2.3 Effets d'anisotropie

2.3.1 Anisotropie de l'énergie de surface : facettage

Le facettage est imputé à l'anisotropie de l'énergie de surface et est observé sur les profils de démouillage ainsi que sur les agglomérats détachés. De façon générale, les plans ont été indexés par l'analyse des figures de pôles tirées des images AFM.

Sur les échantillons, le bourrelet de Si en formation peut être plus ou moins facetté : les facettes sont moins développées sur la Fig. (2.3) (recuit 30 min à 950°C) que sur la Fig. (2.6) (recuit 2 min à 900°C). L'image AFM de la Fig. (2.6) a été analysée par figures de pôles révélant la présence des plans de la famille $\{311\}$ des quatre côtés du sommet du bourrelet ainsi que le plan $(\bar{1}\bar{1}1)$ au voisinage de la ligne de contact. Notons que le sommet du bourrelet n'est pas parfaitement plan.⁹ Ces types de profils lisses (Fig. 2.3) et facettés (Fig. 2.6) ont été ajustés par l'outil de simulation qui sera présenté au chapitre suivant. Trois hypothèses principales sont proposées pour expliquer le développement plus ou moins marqué des facettes. La première, faiblement probable, est qu'une augmentation de température amoindrit l'anisotropie de l'énergie de surface [22], et nous montrerons au Chap. 3 que même une faible variation de l'anisotropie de l'énergie de surface peut engendrer une modification importante du profil de surface. La deuxième hypothèse porte sur la modification, par la température, de l'anisotropie du coefficient de diffusion de surface. Cette hypothèse est appuyée par le fait que la ligne de matière détachée de la Fig. (2.4.b) est facettée alors que le bourrelet en cours de démouillage ne l'est que très peu (Fig. 2.3), ce qui laisse à penser que le bourrelet en cours de démouillage n'est pas à l'équilibre. Par cette différence entre les profils en statique et en dynamique, nous supposons une certaine anisotropie du coefficient de diffusion de surface.¹⁰ La troisième hypothèse, la plus probable, est la présence d'impuretés résiduelles à la surface, en particulier d'impuretés carbonées qui modifieraient l'énergie de surface [23].¹¹

Des figures de pôles d'agglomérats complètement détachés du film ont permis de confirmer les plans indexés sur la Fig. (2.6) (Fig. 2.7.a). Comme sur les bourrelets facettés pendant le démouillage, les plans des familles $\{311\}$ et $\{111\}$ peuvent être observés ainsi que les plans $\{110\}$. Le traitement des figures de pôles a également permis de rendre compte du micro-facettage du plan horizontal (001) en plan d'orientations $\{11n\}$ où n est de l'ordre de 10 avec notre résolution expérimentale. Ce microfacettage est perçu sur les agglomérats détachés (Fig. 2.7.b), comme sur les profils en cours de démouillage, et n'aurait pu être mis en évidence sans le traitement particulier des images AFM par figures de pôles.

Notons que dans le cas de profils fortement facettés (recuit de 2 min à 900°C), un creux est plus difficilement développé (Fig. 2.6). Ceci peut s'expliquer par une anisotropie plus marquée de l'énergie de surface à faible température. Nous verrons au Chap. 3 que ce creux est fortement influencé par le rapport des énergies des surfaces $\{311\}$ par rapport à $\{100\}$.

Nous concluons cette section en précisant que l'anisotropie de l'énergie de surface γ est révélée par l'analyse des états d'équilibre comme les agglomérats et est également visible sur les profils dynamiques. En revanche, l'anisotropie du coefficient de diffusion de surface D_s

⁹Des précisions sur le sommet du bourrelet seront données par la suite.

¹⁰Il peut aisément être montré qu'avec l'hypothèse d'un coefficient de diffusion dépendant exponentiellement de la température (loi d'Arrhénius) et avec une énergie d'activation de 2,0 eV, une augmentation de 30°C de la température engendre un coefficient de diffusion de surface multiplié par deux.

¹¹Discussion privée avec P. Müller, J. J. Métois et A. Saül du Centre de Recherche sur la Matière Condensée et les Nanosciences (CRMN), UPR CNRS associé aux universités Aix Marseille II et III, campus de Luminy, France.

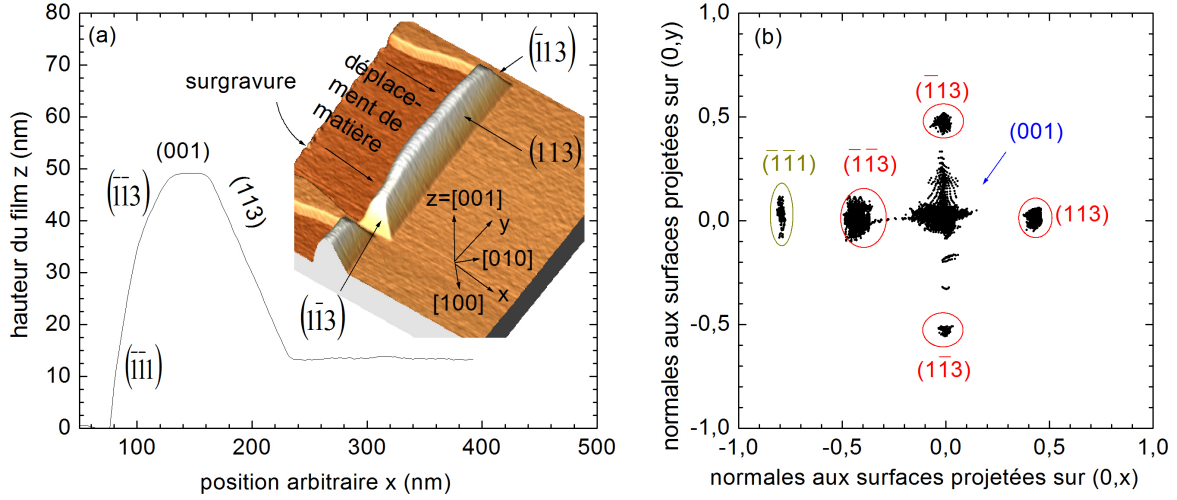


FIG. 2.6 – (a) Profil selon (O, x) de l'image AFM en encart. L'image AFM de $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$ est acquise en mode « tapping » et représente un bord de motif en cours de rétraction d'un film de Si de 13,0 nm sur SiO_2 lors d'un recuit de 2 min à 900°C . Le bourrelet est fortement facetté et atteint 52 nm de hauteur. Aucun creux n'est observé en aval du plan (113) indexé sur l'encart. (b) Figure de pôles de l'image (a). Les plans $\{311\}$ et $\{111\}$ indexés sont la contribution du bourrelet tandis que la surface (001) correspond au plan initial de référence hors du bourrelet.

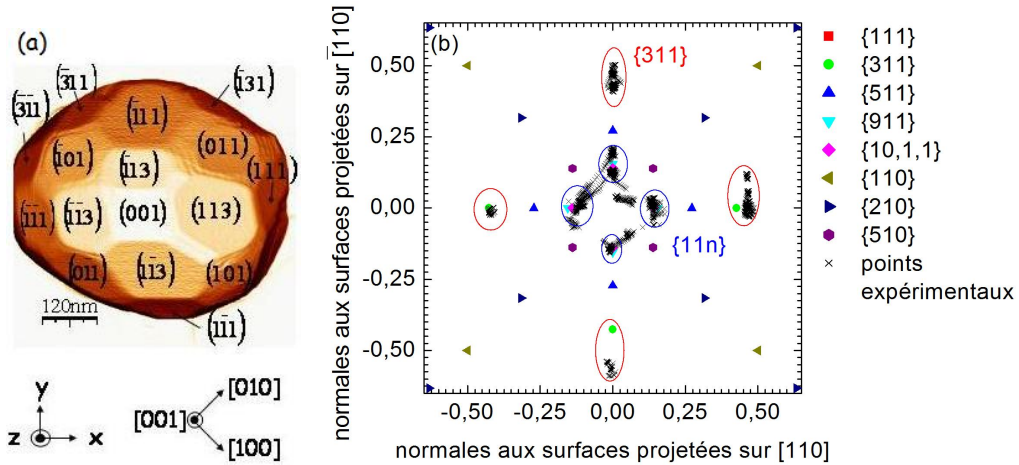


FIG. 2.7 – (a) Dérivée d'une image AFM d'un agglomérat de Si sur SiO_2 obtenu après démouillage d'un film de Si. Les agglomérats facettés sont observés sur les deux types d'échantillons (recuits de 2 min à 900°C et de 30 min à 950°C). Les plans $\{311\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$ ont été indexés. (b) Figure de pôles du sommet de l'agglomérat en (a) permettant de rendre compte du caractère non plan du sommet (001) formé de plans $\{11n\}$ ($n \approx 10$ avec notre résolution expérimentale).

n'a des effets que sur les états transitoires.¹² En conséquence, l'anisotropie de γ est aisément mise en évidence sur les formes d'équilibre (comme les agglomérats) alors qu'il est difficile de décorrélérer les effets de l'anisotropie de D_s de l'anisotropie de γ sur les états transitoires. Néanmoins, les sections suivantes montreront les effets de l'anisotropie sur des états transitoires où apparaissent certaines orientations non visibles sur les états d'équilibres. Nous les attribuerons donc à l'anisotropie de D_s .

2.3.2 Passage d'un schéma de démouillage 2D à un schéma 3D

Nous avons vu pendant les premières étapes du démouillage, que ce dernier s'étend perpendiculairement à la surgravure. Ce schéma 2D s'accompagne ensuite d'un processus 3D dont la dynamique est différente suivant le temps et la température du recuit.

(i) Échantillons recuits pendant 30 min à 950°C

Après un ou plusieurs détachements de matière, le front rectiligne de démouillage se déstabilise et des lignes de matière suivant les directions $\langle 510 \rangle$ apparaissent naturellement (Fig. 2.8.a). Alors que les détachements de lignes de matière suivant $\langle 110 \rangle$ sont dus à la géométrie initiale du motif, ces lignes suivant $\langle 510 \rangle$ sont intrinsèquement privilégiées. Elles sont difficilement expliquées par l'anisotropie de l'énergie de surface seule, étant donné que les plans correspondants (i.e. plans parallèles à la direction $\langle 510 \rangle$) n'apparaissent pas dans les figures de pôles de structure à l'équilibre (Fig. 2.7). Elles témoignent plus probablement de l'anisotropie du coefficient de diffusion. De plus, ce passage 2D–3D intervient à divers endroits de façon aléatoire. Cette transition 2D–3D semble donc provenir de fluctuations locales qui peuvent par exemple être liées à un défaut à l'interface ou en surface, ou encore à une inhomogénéité de l'épaisseur du film. Une fois le front ouvert, nous nous apercevons que les lignes $\langle 510 \rangle$ prennent rapidement le pas sur les directions $\langle 110 \rangle$ (Fig. 2.8.b). La Fig. (2.8.d) montre que l'on retrouve les directions classiques $\langle 310 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ dans les zones de raccordement entre deux lignes $\langle 510 \rangle$ successives. Précisons que les fronts de matière suivant les directions $\langle 310 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ s'expliquent aisément car ils mettent en jeu respectivement les plans denses $\{311\}$ et $\{111\}$.

(ii) Échantillons recuits pendant 2 min à 900°C

Alors que le passage au schéma 3D des échantillons recuits pendant 30 min à 950°C est tardif et aléatoire, le phénomène 3D du démouillage des échantillons recuits pendant 2 min à 900°C apparaît dès les premiers stades du démouillage et bien avant la formation de la première ligne de matière. Sur les échantillons recuits pendant 2 min à 900°C, ce passage 2D–3D se produit systématiquement après un démouillage de quelques centaines de nanomètres (Fig. 2.9.a). Au fur et à mesure du démouillage pendant un recuit à 900°C, le bourrelet devient plus long et se retrouve plus large au milieu (Fig. 2.9.a). Il n'est donc plus droit suivant $\langle 110 \rangle$ comme sur la Fig. (2.6.a). Sur le côté, nous observons des débuts de fronts suivant $\langle 110 \rangle$ ainsi que des débuts de formations de lignes suivant $\langle 310 \rangle$ (Fig. 2.9.a, encart). Nous observons également sur les profils les plus avancés (Fig. 2.9.b) qu'un creux apparaît au delà du centre du bourrelet. La Fig. (2.9.c) est une figure de pôles typique du sommet des bourrelets des

¹²Le coefficient de diffusion intervient dans l'expression du flux et non dans la surface de Wulff [24, 25].

Figs. (2.9.a) et (2.9.b), et confirme le crénelage du dos du bourrelet qui est composé de plans $\{311\}$ et $\{11n\}$, en accord avec le microfacettage du sommet des agglomérats (Fig. 2.7.b).

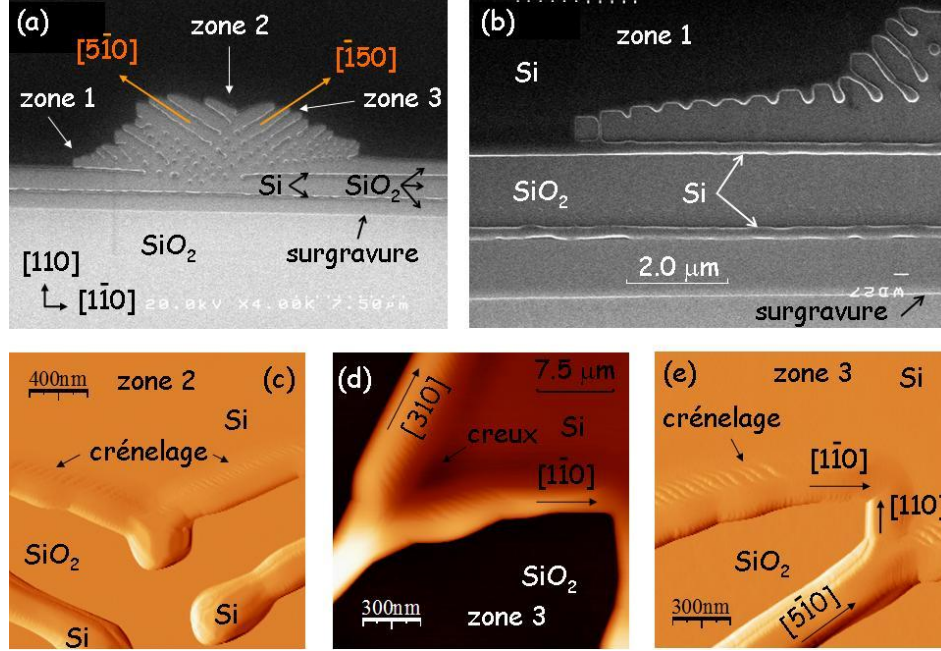


FIG. 2.8 – Passage d'un schéma de démouillage 2D à un schéma 3D sur les échantillons recuits pendant 30 min à 950°C. (a) Vue générale au MEB de l'ouverture du front de démouillage. (b) Zoom MEB sur la zone « 1 » montrant l'initiation de la formation des lignes suivant $\langle 510 \rangle$. (c) Image AFM en signal dérivé de la zone « 2 » montrant le crénelage du front de démouillage. (d) Image AFM de la zone « 3 » montrant la géométrie en bout de ligne $\langle 510 \rangle$ avec un creux derrière le front de démouillage. (e) Image AFM en signal dérivé de la zone « 3 » montrant également le crénelage du front de démouillage.

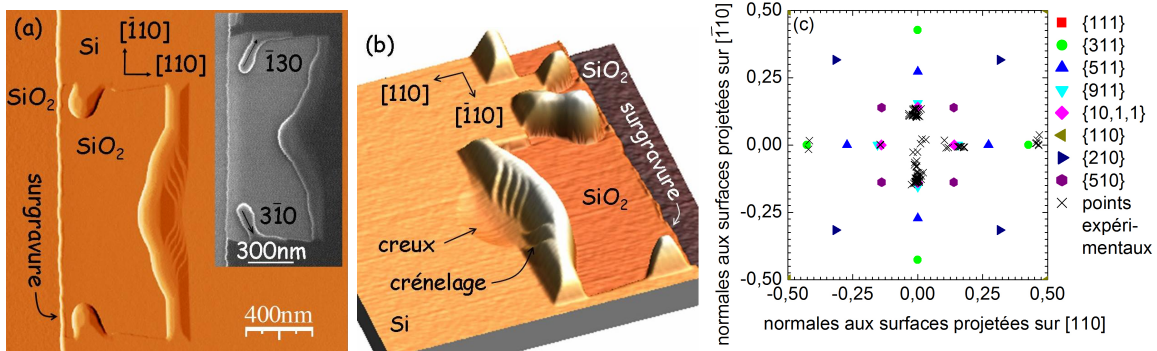


FIG. 2.9 – Passage d'un schéma de démouillage 2D à un schéma 3D sur les échantillons recuits 2 min à 900°C. (a) Début du passage 3D. Le front de démouillage est crénelé et n'est plus droit. (b) Démouillage 3D plus avancé. Un creux apparaît au delà du bourrelet. (c) Figure de pôles caractéristique du sommet de ces bourrelets permettant d'indexer les plans du crénelage comme étant une succession de plans $\{311\}$ et $\{11n\}$.

Alors que les facettings en plans $\{311\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$ et le microfacetage en plans $\{11n\}$ sont plutôt dus à l'anisotropie de l'énergie de surface (§ 2.3.1), nous voyons que l'étude du schéma de démouillage 3D permet de dégager les directions privilégiées $\langle 510 \rangle$ qui seraient l'image de l'anisotropie du coefficient de diffusion de surface (§ 2.3.2). Ces conclusions, sur le facetage comme sur les directions privilégiées, sont valables pour les deux types d'échantillons. D'autres effets de l'anisotropie sont visibles, comme en témoigne le démouillage à partir d'une surgravure selon $\langle 100 \rangle$ (§ 2.3.3), le démouillage à partir de coins de motifs (§ 2.3.4) et le phénomène de perlage (§ 2.3.5).

2.3.3 Démouillage à partir d'une surgravure selon $\langle 100 \rangle$

Le démouillage du film à partir des bords $\langle 100 \rangle$ des motifs est très différent de celui des bords $\langle 110 \rangle$. En effet, aucun front de matière parallèle à la surgravure n'est observé (Fig. 2.10) et nous retrouvons à certains endroits, les directions $\langle 110 \rangle$ comme pour le démouillage à partir des bords $\langle 110 \rangle$. La première hypothèse pour expliquer ce phénomène est un coefficient de diffusion moyen selon $\langle 110 \rangle$ plus élevé que selon $\langle 100 \rangle$. La seconde est une plus grande stabilité des lignes $\langle 110 \rangle$ par rapport aux lignes $\langle 100 \rangle$ par la présence des plans denses $\{311\}$ et $\{111\}$ sur les flancs des lignes $\langle 110 \rangle$.

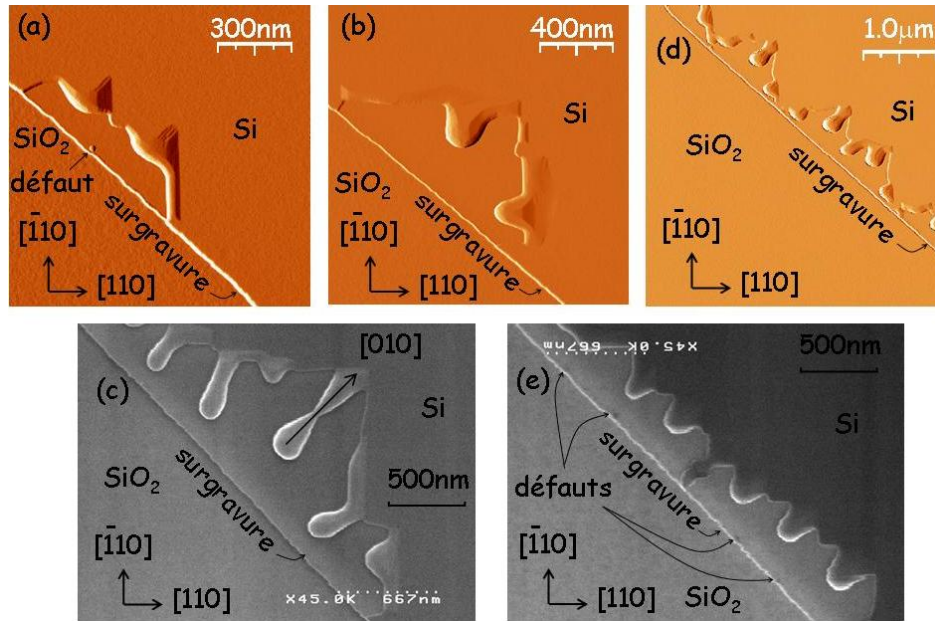


FIG. 2.10 – Démouillage d'échantillons recuits pendant 2 min à 900°C, à partir de surgravures selon $\langle 100 \rangle$. (a), (b) et (d) : images AFM. (c) et (e) : photos MEB. (a) Le démouillage semble être initié à partir d'un défaut. Apparition de fronts de matière suivant $\langle 110 \rangle$ et de renflements, tous deux facetés. (b) Élargissement des fronts $\langle 110 \rangle$ et grossissement des renflements. (c) Début de la formation d'agglomérats. (d) Vue étendue montrant différents sites de nucléation d'où se développent des zones démouillées de forme triangulaire. (e) Démouillage induit par de nombreux défauts au niveau de la surgravure. L'ouverture en front de démouillage triangulaire est beaucoup moins marquée.

2.3.4 Démouillage à partir des coins des motifs et à partir d'une croix

Le démouillage à partir des coins des motifs mérite d'être détaillé pour mieux comprendre les effets d'anisotropie et les effets 3D du démouillage. La Fig. (2.11.a) montre que les directions des chapelets d'agglomérats $\langle 100 \rangle$ sont développées durant le démouillage proche des angles sortants. Les lignes $\langle 100 \rangle$ semblent être privilégiées en raison des symétries du système. En effet, les directions de démouillage sont plus limitées à partir des coins sortants.

En revanche, quand le démouillage présente plus de directions possibles, la formation de lignes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 510 \rangle$ est privilégiée, comme en témoignent les Figs. (2.11.b) et (2.11.c) montrant respectivement le démouillage à partir d'un coin rentrant et à partir d'un motif gravé en forme de croix « + », dont les branches sont orientées selon $\langle 110 \rangle$. Nuryadi, Ishikawa, Lagally *et al.* [19,20,26,27] reportent quant à eux des directions $\langle 310 \rangle$. Les principales différences expérimentales entre les travaux précédemment cités et ceux présentés ici concernent le nettoyage pré-recuit des échantillons et l'atmosphère pendant recuit. Dans nos travaux, le nettoyage HF final et l'atmosphère de H_2 à 20 Torr pendant le recuit rendent les liaisons pendantes saturées d'hydrogène [28,29], alors que pour les travaux cités, le nettoyage est effectué sous atmosphère ultra vide (UHV pour « Ultra High Vacuum »). Notons de plus que la géométrie des motifs rentre en jeu pour un démouillage à courte distance, le mécanisme de démouillage à longue distance sur la Fig. (2.11.c) ne semble pas dû à la forme initiale du motif gravé, étant donné que les bras de la croix du motif initial sont gravés sur $2,5 \mu m$ alors que le film a démouillé sur une distance d'environ $10 \mu m$.¹³

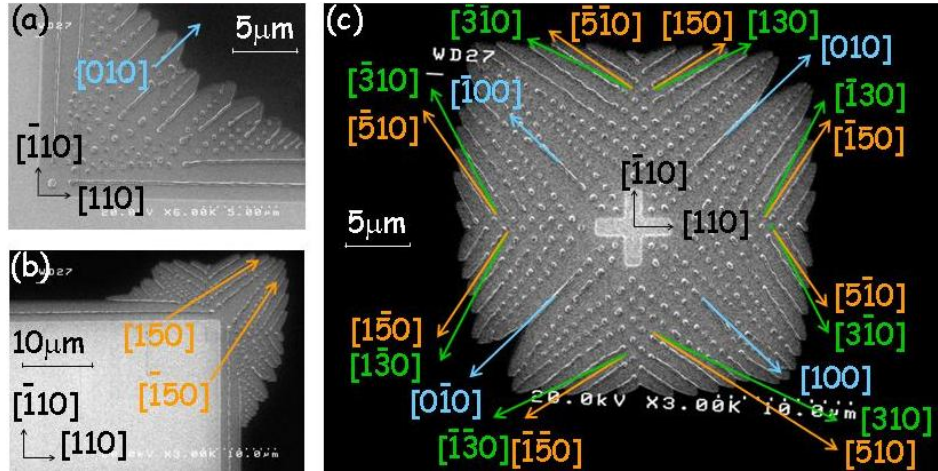


FIG. 2.11 – Images MEB du démouillage observé au voisinage d'un coin sortant (a) et rentrant (b), des échantillons recuits pendant 30 min à $950^\circ C$. En (c), le film de Si est au préalable gravé localement (motif en croix au centre de l'image) avant d'être recuit.

2.3.5 Perlage

Comme les directions $\langle 510 \rangle$ ne correspondent pas à l'intersection de plans denses permettant de stabiliser les lignes de matière suivant cette direction, ces lignes se déstabilisent

¹³En revanche, la zone de démouillage sur les travaux de Nuryadi, Ishikawa, Lagally *et al.* [19,20,26,27] est beaucoup plus restreinte.

aisément. Le passage d'une géométrie de ligne à celle d'agglomérats est appelé « perlage » [30]. Cette instabilité est observée à partir des lignes $\langle 510 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ (Fig. 2.11), alors qu'elle ne l'est pas à partir des lignes $\langle 110 \rangle$ (Figs. 2.11.a et 2.11.b). Nous en concluons que les lignes $\langle 510 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ sont moins stables que les lignes $\langle 110 \rangle$.

Nous proposons un schéma du perlage des lignes $\langle 510 \rangle$, schématisé sur la Fig. (2.12.a). Une fois ces lignes créées, les facettes stables $\{311\}$ et $\{111\}$, correspondant respectivement aux directions $\langle 310 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, mûrissent. Ensuite, les lignes se fragmentent en agglomérats facettés, laissant une signature à la surface de l'oxyde sous forme de doubles tranchées entre chaque agglomérat. La Fig. (2.12.b) est une illustration des étapes de mûrissement et fragmentation. Le perlage des lignes $\langle 510 \rangle$ est donc assisté par l'anisotropie de l'énergie de surface. En conséquence, l'instabilité des lignes $\langle 510 \rangle$ par rapport aux lignes $\langle 110 \rangle$ peut être attribuée à l'absence de plans denses parallèles à $\langle 510 \rangle$. Les lignes $\langle 110 \rangle$ seraient par contre très stables de par la présence des plans denses $\{111\}$ et $\{311\}$ (Fig. 2.4.b).¹⁴

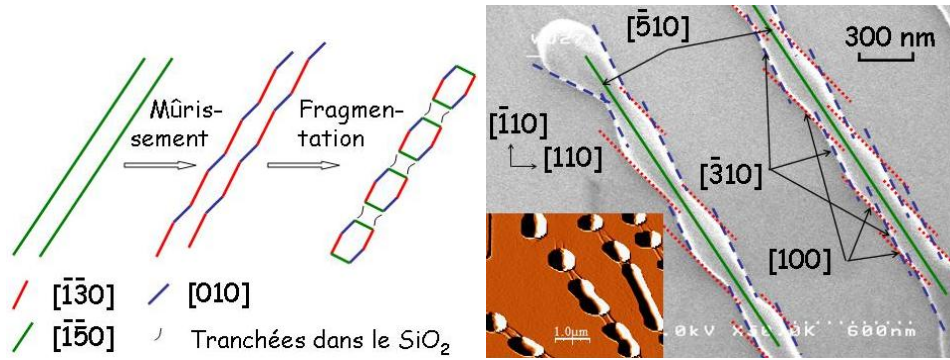


FIG. 2.12 – Perlage des lignes $\langle 510 \rangle$. (a) Schéma proposé du perlage. La première étape est un mûrissement des facettes stables $\{311\}$ et $\{111\}$, correspondant respectivement aux directions $\langle 310 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. La seconde est une fragmentation en agglomérats facettés laissant place à des doubles tranchées dans le SiO_2 entre chaque agglomérat. (b) Image MEB illustrant l'étape de mûrissement. Les traits verts continus, pointillés longs bleus et pointillés rouges serrés représentent respectivement les directions $\langle 510 \rangle$, $\langle 310 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. En encart, image AFM en signal dérivé illustrant l'étape de fragmentation ainsi que les doubles tranchées entre les agglomérats.

Conclusion

L'agglomération d'un film de $\text{Si}(001)$ sur SiO_2 suite à des traitements thermiques à 900°C et 950°C a été caractérisée par MEB et AFM. Le facettage est une conséquence de l'anisotropie de l'énergie de surface. À ces températures, les plans $\{110\}$, $\{111\}$ et $\{311\}$ sont clairement observés alors que le plan (001) apparaît comme microfacetté. L'anisotropie du coefficient de diffusion effectif est révélée par la formation de lignes de silicium le long des directions spécifiques $\langle 510 \rangle$ perlant facilement et ne faisant pas apparaître de plan dense. Aucun front de matière suivant $\langle 100 \rangle$ n'est observé même au premier stade du démouillage de motifs dont la surgravure est suivant $\langle 100 \rangle$. Ceci peut être interprété par un coefficient de diffusion effectif plus grand dans les directions $\langle 110 \rangle$ que $\langle 100 \rangle$. Aucun perlage de lignes $\langle 110 \rangle$ n'a été reporté,

¹⁴Une seconde hypothèse pouvant expliquer la stabilité relative des différentes lignes peut provenir d'une différence de coefficient de diffusion moyen.

mais leurs flancs sont plus rugueux que les fronts de démouillage de même direction. Cette observation est en accord avec les simulations de Wong *et al.* prédisant qu'une perturbation croît plus rapidement sur une ligne [31] que sur un bourrelet de démouillage [32]. Nous allons maintenant détailler notre contribution à la modélisation et à la simulation des systèmes démouillants.

Chapitre 3

Simulation du démouillage de motifs fins non contraints

Introduction

Les différents mécanismes de diffusion et les effets expérimentaux de la diffusion de surface par recuit ont été vus respectivement aux chapitres 1 et 2. Ce 3^{ème} chapitre pose les bases du modèle développé pour rendre compte des conséquences morphologiques de la diffusion de surface. Nous verrons également les méthodes numériques générales développées dans le code MOVEFILM. Enfin, les résultats de simulation du démouillage de motifs non contraints présentant une énergie de surface isotrope et anisotrope seront détaillés.¹

3.1 Modèle physique

La diffusion de surface est décrite par le potentiel de diffusion de surface μ défini comme la dérivée de l'énergie libre de Gibbs \mathcal{G} par rapport au nombre d'atomes en surface N , à température T et déformations $\underline{\varepsilon}$ constantes [12] (§ 1.3.4) :

$$\mu = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N} \right)_{T, \underline{\varepsilon}} \quad (3.1)$$

La température du système est considérée comme homogène et constante dans le temps.² De plus, dans ce chapitre l'effet de la contrainte est négligé. Plus précisément, le volume atomique Ω de l'espèce considérée est donc constant et égal au volume atomique de la maille cristallographique de référence Ω^0 qui est pris comme l'état non contraint. En conséquence, la dérivée de \mathcal{G} par rapport à N peut être prise comme un incrément infinitésimal $\delta \mathcal{G}$ de l'énergie

¹L'essentiel de ce chapitre est contenu dans l'article [17].

²Le chauffage peut être considéré comme uniforme sur le système compte tenu de la distance importante entre le système de chauffe et l'échantillon — de l'ordre de la dizaine de centimètres — par rapport à la taille réduite du système — de l'ordre du micron. La température est également considérée comme constante dans le temps. Une température non constante pourrait aisément être simulée en prenant un coefficient d'adimensionalisation de l'équation de diffusion (que nous verrons par la suite) non constant, ce qui reviendrait à dilater l'échelle temporelle.

libre sur un incrément infinitésimal de volume δV :

$$\mu = \Omega^0 \left(\frac{\delta \mathcal{G}}{\delta V} \right) \quad (3.2)$$

C'est précisément cette forme qui sera utilisée pour calculer le potentiel en tout point de la surface (§ 3.2).

Comme nous négligeons les contraintes, la variation de l'énergie libre de Gibbs peut être réduite à la variation de l'intégrale de l'énergie de surface γ sur la surface S :

$$\delta \mathcal{G} = \delta \int_S \gamma \, dS \quad (3.3)$$

Considérant une protrusion infinitésimale de matière sur une surface faiblement courbée, Herring [12] a démontré que l'incrément d'énergie libre de Gibbs $\delta \mathcal{G}$ peut s'écrire :

$$\delta \mathcal{G} = (\gamma + \gamma'') \kappa \delta V, \quad (3.4)$$

où κ est la courbure de la surface et les primes indiquent la dérivée par rapport à un angle θ formé entre la tangente à la surface et un plan de référence. Ceci amène, en une dimension, à l'expression suivante du potentiel :

$$\mu = \Omega^0 (\gamma + \gamma'') \kappa \quad (3.5)$$

La forme de ce potentiel n'est valide que pour des faibles courbures et ne peut donc pas être appliquée pour des surfaces facettées. C'est pourquoi la forme différentielle (Éq. 3.2) du potentiel sera préférée. De ce potentiel découle un flux d'atomes en surface. Selon l'équation de Nerst–Einstein [1], un gradient de potentiel de surface produit un mouvement d'atomes en surface selon le flux :

$$\vec{J} = - \left(\frac{D_s n_s}{k_B T} \right) \vec{\nabla}_s \mu, \quad (3.6)$$

où D_s est le coefficient de diffusion de surface, n_s est le nombre d'atomes de surface par unité de surface, $k_B T$ est l'énergie thermique et $\vec{\nabla}_s$ est l'opérateur gradient surfacique. Pour une énergie de surface isotrope et un film infini, l'Éq. (3.6) montre que la surface tend à s'aplanir [6]. En effet, en associant les Éqs. (3.5) et (3.6), les atomes se meuvent des régions de courbures positives vers les régions de courbures négatives.³ En tout point de la surface, l'incrément infinitésimal de matière δN associé au flux \vec{J} est donné par la loi de conservation de la matière, qui donne, par le théorème d'Ostrogradsky :

$$\delta N = \left(\iint_S \text{div}(\vec{J}) \cdot \vec{dS} \right) \delta t = \left(\int_\Gamma \vec{J} \cdot \vec{n} \, d\ell \right) \delta t, \quad (3.7)$$

où Γ est le contour de la surface S considérée et \vec{n} est la normale sortante. L'incrément de volume δV est simplement relié à δN par l'intermédiaire du volume atomique Ω^0 : $\delta V = \Omega^0 \delta N$.

Nous nous apercevons donc que l'évolution d'un profil initial sera déterminée par les Éqs. (3.6) et (3.7). Dans l'hypothèse des faibles courbures et en notant y_N l'ordonnée locale d'un point de la surface,⁴ on peut montrer [1, 16] que la diffusion de surface s'apparente à l'équation différentielle d'ordre 4 :

$$\frac{\partial y_N}{\partial t} + B \frac{\partial^4 y_N}{\partial s^4} = 0 \quad (3.8)$$

³Par convention, la courbure est positive sur les bosses de la surface du matériau (zones concaves) et négative dans les creux (zones convexes).

⁴Dans le repère local (\vec{T}, \vec{N}) où \vec{T} et \vec{N} sont respectivement la tangente et la normale à la surface.

où s représente l'abscisse curviligne le long de la surface 1D et où B est un coefficient comprenant les paramètres matériaux, notamment l'énergie d'une surface cristalline de référence γ^0 et la température T :

$$B = \frac{D_s \gamma^0 n_s (\Omega^0)^2}{k_B T} [m^4 \cdot s^{-1}], \quad (3.9)$$

Nous voyons que l'Éq. (3.8) ne fait intervenir qu'un seul paramètre B , ce qui nous permet d'adimensionnaliser le problème. L'épaisseur initiale du film H constitue une échelle de longueur naturelle et le temps peut alors être adimensionnalisé par le facteur H^4/B . Dans le cas isotrope, le coefficient B est constant et la forme du profil au cours du temps ne dépendra que de la géométrie initiale et des conditions aux limites et non des propriétés des matériaux incluses dans B . Dans ce cas, le coefficient B ne gouvernera que l'évolution temporelle.⁵

Nous allons maintenant détailler les expressions discrètes des différentes grandeurs et les méthodes numériques associées (§ 3.2). Nous commencerons par exposer les expressions et méthodes générales au problème de diffusion de surface (§ 3.2.1), puis nous préciserons comment les conditions aux limites spécifiques au problème de démouillage ont été traitées (§ 3.2.2).

3.2 Méthodes numériques

3.2.1 Méthodes générales au problème de diffusion de surface

Considérons 3 points consécutifs M_{i-1} , M_i et M_{i+1} sur la surface 1D discrétisée (Fig. 3.1).⁶ La méthode numérique consiste, en chaque point, en une séquence de quatre étapes que nous allons détailler par la suite, auxquelles nous rajoutons le calcul du pas de temps : (i) calcul des potentiels de surface μ_i à partir du profil de surface (Éq. 3.2), (ii) calcul des flux \vec{J}_i à partir de l'Éq. (3.6), (iii) calcul des incréments de matière locaux δN_i à partir de l'Éq. (3.7), (iv) calcul des déplacements et enfin (v) calcul du pas de temps.

(i) Calcul des potentiels μ_i

Le potentiel μ_i au point M_i est calculé en imaginant un déplacement infinitésimal $\delta \eta_i$ de M_i perpendiculairement à (M_{i-1}, M_{i+1}) , consécutif d'une accréction de matière de volume δV_i au niveau du point M_i . Le potentiel en M_i s'écrit alors :

$$\mu_i = \Omega^0 \lim_{\delta \eta_i \rightarrow 0} \left(\frac{\delta \mathcal{G}_i(\delta \eta_i)}{\delta V_i(\delta \eta_i)} \right), \quad (3.10)$$

Considérant les notations de la Fig. (3.1), et après quelques développements de calcul,⁷ nous arrivons à la forme :

$$\mu_i = \frac{2\Omega^0}{b_i} (\gamma_{i-1} \sin \theta_{i-1} - \gamma_i \sin \theta_i + \gamma'_{i-1} \cos \theta_{i-1} - \gamma'_i \cos \theta_i) \quad (3.11)$$

Nous noterons que l'expression de μ_i ci-dessus ne dépend pas directement de la dérivée seconde de l'énergie de surface, mais seulement de la dérivée première. Néanmoins,

⁵Voir Annexe E pour l'évaluation expérimentale du coefficient B .

⁶Le système simulé étant 2D, la surface libre séparant le solide de l'atmosphère environnante est réduite à une ligne 1D.

⁷Les détails de calcul pour obtenir la forme (Éq. 3.11) du potentiel sont reportés à l'Annexe A.

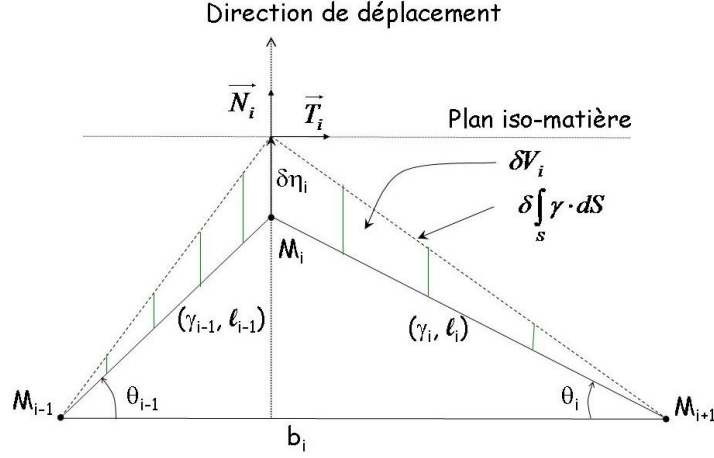


FIG. 3.1 – Schéma illustrant trois points consécutifs sur la surface discrétisée (hors des points sur lesquels sont imposées les conditions aux limites). ℓ_{i-1} (respectivement ℓ_i) et γ_{i-1} (respectivement γ_i) sont la longueur et l'énergie de surface du segment $[M_{i-1}, M_i]$ (respectivement $[M_i, M_{i+1}]$). b_i est la longueur du segment $[M_{i-1}, M_{i+1}]$. δV_i et $\delta \int_S \gamma dS$ sont respectivement les incréments de volume et d'énergie de surface associés à une accrétion de matière se traduisant par le déplacement $\delta \eta_i$ du point M_i perpendiculairement à la droite iso-matière parallèle à (M_{i-1}, M_{i+1}) .

en considérant un triangle (M_{i-1}, M_i, M_{i+1}) isocèle et dans la limite des faibles courbures ($\theta_{i-1} \rightarrow 0$ et $\theta_i \rightarrow 0$), nous retrouvons aisément la formule d'Herring (Éq. 3.5). Soulignons que la forme du potentiel μ_i que nous proposons dans l'Éq. (3.11) ne dépend que des coordonnées des points M_{i-1} , M_i et M_{i+1} et des énergies de surface associées aux segments $[M_{i-1}, M_i]$ et $[M_i, M_{i+1}]$. Elle est donc facile à implémenter au sein d'un outil numérique.

(ii) Calcul des flux

Le flux de matière \vec{J}_i allant de M_i vers M_{i+1} est simplement calculé comme la différence finie des potentiels des points correspondants :

$$\vec{J}_i = - \left(\frac{D_s n_s}{k_B T} \right) \frac{\mu_{i+1} - \mu_i}{\ell_i}, \quad (3.12)$$

où nous rappelons que D_s , n_s et $k_B T$ sont respectivement le coefficient de diffusion de surface, le nombre d'atomes par unité surfacique et l'énergie thermique, et où ℓ_i est la distance entre les points M_i et M_{i+1} .

(iii) Calcul des incréments de matière δN_i

En 3D, l'intégration des flux engendrant un incrément de matière se fait classiquement sur un contour fermé entourant le point M_i (Éq. 3.7). Pour notre problème 2D, le système est considéré comme infini dans la direction perpendiculaire au plan de travail, et l'intégration se résume à la somme algébrique des flux linéiques multipliée par une longueur unitaire :

$$\delta N_i = 1 \cdot \left(\vec{J}_{i-1} - \vec{J}_i \right) \cdot dt \quad (3.13)$$

La surface du triangle (M_{i-1}, M_i, M_{i+1}) augmentera ou diminuera selon le signe de la somme des flux.

(iv) Calcul des déplacements des points

Chaque point M_i ($i \neq 0$ et $i \neq n$), de coordonnées (x_i, z_i) , est déplacé de $\delta\eta_i$ perpendiculairement à la courbe iso-matière c'est-à-dire à la base du triangle (M_{i-1}, M_i, M_{i+1}) pour simuler un ajout de matière. L'incrément de volume $\Omega^0 \delta N_i$ est égal à $\delta\eta_i b_i/2$ multiplié par une unité de longueur dans la 3^{ème} dimension non simulée. Le déplacement $\delta\eta_i$ vaut alors :

$$\delta\eta_i = \frac{2 \Omega^0 \delta N_i}{b_i} \quad (3.14)$$

En début de simulation, le système peut présenter de forts gradients de courbure. Dans ces zones, pour capturer avec suffisamment de précision l'évolution temporelle du système, une discrétisation fine de la surface est nécessaire alors qu'elle ne l'est pas dans les zones de faibles gradients. Au fur et à mesure de l'avancée de la simulation et donc de la minimisation (en valeur absolue) des gradients de courbures ou plus généralement des gradients de potentiels, le maillage le plus performant est un maillage régulier. C'est pourquoi, pour garder une bonne précision sans consommer inutilement de temps de calcul, nous utilisons un maillage initial fin proche des zones de fort gradient de potentiel et lâche hors de ces zones. Puis, durant la simulation, le maillage est automatiquement et lentement adapté pour tendre vers des segments de même longueur.

Pour ce faire, l'Éq. (3.14) ne fixant que le déplacement normal des points, nous profitons de la latitude sur le déplacement transverse des points pour faire évoluer le maillage. Nous rappelons que seul un déplacement des points M_i perpendiculairement à (M_{i-1}, M_{i+1}) engendre un accroissement de volume. Un déplacement transverse des points ne va donc pas à l'encontre de la physique du problème. De façon plus précise, à chaque pas de temps, les points M_i sont déplacés parallèlement à (M_{i-1}, M_{i+1}) vers la médiane à $[M_{i-1}, M_{i+1}]$ et de façon proportionnelle à la distance entre M_i et cette médiane. L'utilisateur doit tout de même utiliser un facteur de proportionnalité f_s assez faible pour assurer un déplacement transverse négligeable par rapport au déplacement normal. Typiquement, dans les résultats présentés, f_s n'excède pas 0.1 %. Ceci permet d'obtenir un maillage homogène au bout d'environ 2 à $3 \cdot 10^5$ pas de temps. Nous gagnons ainsi en stabilité numérique tout en gagnant une à deux décades de temps de simulation sans perte d'information significative. En résumé, les points sont déplacés de manière normale à la surface par les lois physiques de la diffusion de surface, alors qu'un déplacement transverse est utilisé pour stabiliser numériquement le calcul. Le déplacement se conjugue donc selon :

$$\overrightarrow{dM_i} = \delta\eta_i \overrightarrow{N_i} + b_{c,i} f_s \overrightarrow{T_i}, \quad (3.15)$$

où $b_{c,i}$ est la distance de M_i à la médiane de $[M_{i-1}, M_{i+1}]$, et où $\overrightarrow{N_i}$ et $\overrightarrow{T_i}$ définissent le repère orthonormé local associé à M_i , $\overrightarrow{T_i}$ étant colinéaire à $\overrightarrow{M_{i-1}, M_{i+1}}$. De manière à rigoureusement assurer une conservation de la matière totale, les points sont déplacés successivement et le calcul des vecteurs $\overrightarrow{T_{i+1}}$ et $\overrightarrow{N_{i+1}}$ est fait en tenant compte du déplacement du point M_i .⁸

⁸Le mode de déplacement successif des points permettant la conservation rigoureuse de la matière a été proposé par Benoît Mathieu.

(v) Calcul du pas de temps dt

Aux temps courts, quand les gradients de potentiels sont élevés, il est nécessaire de forcer le pas de temps dt à être faible pour des raisons évidentes de stabilité numérique et pour ne pas avoir de trop grandes distorsions des triangles. En revanche, aux temps longs, un dt fort est autorisé et permet de minimiser le temps de calcul. Nous avons donc choisi d'adapter dt . Pour le calculer, nous introduisons un facteur f_t donné par l'utilisateur. dt est calculé de manière à ce que $\delta\eta_i$ ne dépasse pas f_t multiplié par la longueur de la base du triangle (b_i), et ceci quel que soit i ; ce qui sera vérifié pour :

$$dt = f_t \min_i \left(\frac{b_i^2}{2\Omega^0 |\delta N_i|} \right) \quad (3.16)$$

En pratique, l'utilisateur notifie un f_t inférieur à l'unité, et MOVEFILM calcule le pas de temps dt grâce à l'Éq. (3.16) de manière à ce que l'inégalité $|\delta\eta_i| \leq f_t b_i$ soit vérifiée en tout point. Typiquement f_t peut atteindre 0,1 pour un problème proche de la stabilité (démouillage de films non contraints, Chap. 3), mais doit prendre des valeurs beaucoup plus faibles lorsqu'une instabilité se développe (jusqu'à 10^{-6} pour le développement d'une instabilité de type Asaro-Tiller-Grinfeld, Chap. 5). Cette valeur est fixée par l'expérience de l'utilisateur.

Pour toutes les simulations réalisées, nous nous sommes assurés de la convergence en maillage et de la convergence temporelle. En ce qui concerne la convergence spatiale, nous avons systématiquement multiplié par deux le nombre de points discrétisant notre surface jusqu'à ce que, en tout temps, l'écart maximum entre le profil simulé avec N points et celui avec $2N$ points soit inférieur à 1 %. Pour la convergence temporelle, la même méthode a été employée mais avec un critère de convergence fixé à 0,2 % en tout point. Il nous faut ici souligner que le pas de temps dt étant proportionnel à la puissance quatrième de la distance entre points, une simulation avec un maillage 2 fois plus fin nécessite alors 2^4 fois plus d'itérations qui prennent chacune 2 fois plus de temps machine. L'utilisation d'un maillage 2 fois plus fin nécessite donc au total 32 fois plus de temps machine. Le nombre de points est donc à dimensionner soigneusement pour un bon compromis entre temps machine et erreur de simulation.

Cette approche peut être adaptée à différents problèmes physiques en changeant simplement les 4 conditions aux limites que nous allons présenter à la section suivante.

3.2.2 Méthodes spécifiques au problème de démouillage

Afin de résoudre les équations de diffusion de surface, il est nécessaire de connaître, en plus de l'état initial, quatre conditions aux limites. A l'image de l'état initial expérimental (Chap. 2), l'état initial de simulation est un film fini avec un bord abrupt à 90° (Fig. 3.2). Ce système présente une symétrie qui nous autorise dans la suite à ne traiter que la moitié de la longueur $2L$ du motif.

Les deux premières conditions aux limites sont définies par l'écriture du potentiel de part et d'autre du système : sur l'axe de symétrie et sur la ligne triple. D'une part, le potentiel sur l'axe de symétrie est calculé à partir de l'Éq. (3.11), en imaginant un point fictif M_{n+1} symétrique de M_{n-1} par rapport à l'axe de symétrie passant par M_n (Fig. 3.3). D'autre part, le potentiel μ_0 sur la ligne triple tient compte du substrat. Il constitue un point crucial pour la simulation du phénomène de démouillage. Ce potentiel μ_0 est calculé à partir de l'Éq. (3.10) où l'incrément imaginaire $\delta\eta_0$ est pris le long de l'interface film/substrat et $\delta\mathcal{G}_0$ est la somme

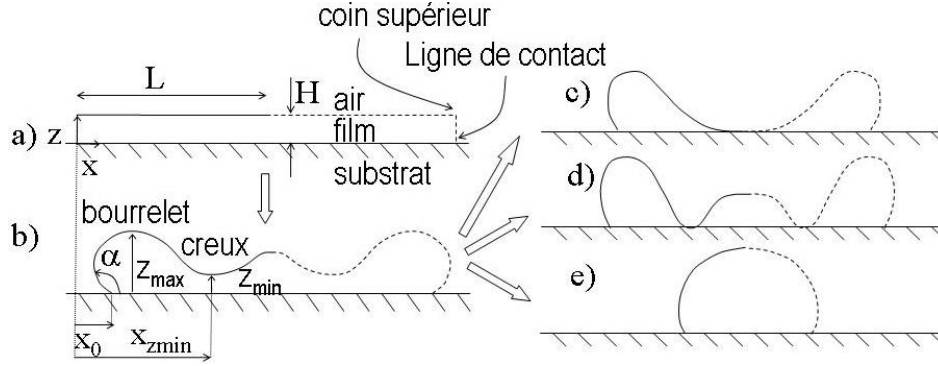


FIG. 3.2 – Schéma du démouillage d'un film fin d'épaisseur H et de demi-longueur L . Par des considérations de symétrie, seule la moitié du film est simulée. L'angle de contact entre la surface libre du film et l'interface film/substrat est noté α . Le coin initial (a) se rétracte de la quantité x_0 et le profil forme un bourrelet suivi par un creux (b). Le film évolue jusqu'à la fragmentation en deux agglomérats (c) ou plus (d), ou se réarrange en un seul agglomérat (e) par minimisation de l'énergie du système.

des contributions des énergies de surface et d'interface⁹ :

$$\mu_0 = \frac{2\Omega^0}{b} \left\{ \gamma_0 \cos \theta_0 - \gamma'_0 \sin \theta_0 - (\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film}) \right\} \quad (3.17)$$

où γ_{sub} est l'énergie de surface du substrat et $\gamma_{sub/film}$ est l'énergie de l'interface film/substrat. Nous remarquons qu'à partir de cette écriture du potentiel au point triple, la ligne triple est à l'équilibre quand l'angle au point triple $\alpha \equiv \theta_0$ vérifie, dans le cas isotrope : $\gamma_0 \cos \alpha = \gamma_{sub} - \gamma_{sub/film}$, ce qui n'est autre que l'équation de Young (cf annexe B). De plus, cette formulation autorise la simulation de l'évolution d'un film parfaitement mouillant ($\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film} = \gamma_0 \Leftrightarrow \alpha = 0^\circ$) ou d'un film parfaitement démouillant ($\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film} = -\gamma_0 \Leftrightarrow \alpha = 180^\circ$). Ces angles extrêmes sont difficiles à implémenter par d'autres méthodes numériques [16], lorsque l'angle de contact est directement imposé comme une condition aux limites. Dans le cas anisotrope, l'équilibre au point triple s'écrit :

$$\gamma_0 \cos \alpha - \gamma'_0 \sin \alpha = \gamma_{sub} - \gamma_{sub/film} \quad (3.18)$$

Les deux dernières conditions consistent à écrire que les flux à travers l'axe de symétrie et normal au substrat sont nuls. Ces conditions sont nécessaires pour assurer la conservation de la matière. Ainsi, l'incrément de matière au point M_n (sur l'axe de symétrie) est égal à la somme des flux arrivant du point M_{n-1} et du point fictif M_{n+1} . De plus, le déplacement du point M_n se fait suivant l'axe de symétrie qui correspond bien à la perpendiculaire au triangle (M_{n-1}, M_n, M_{n+1}) . L'incrément de matière arrivant au point M_0 est réduit au flux provenant de M_1 et le déplacement de M_0 est calculé en maintenant ce point sur le substrat.

3.3 Vérification du code

Le code MOVEFILM a été validé en comparaison avec des calculs continus et des travaux de simulations antérieurs avant d'être pleinement utilisé. Nous abordons ici trois méthodes

⁹Les détails de calcul pour obtenir la forme (Éq. 3.17) du potentiel sont reportés à l'annexe B.

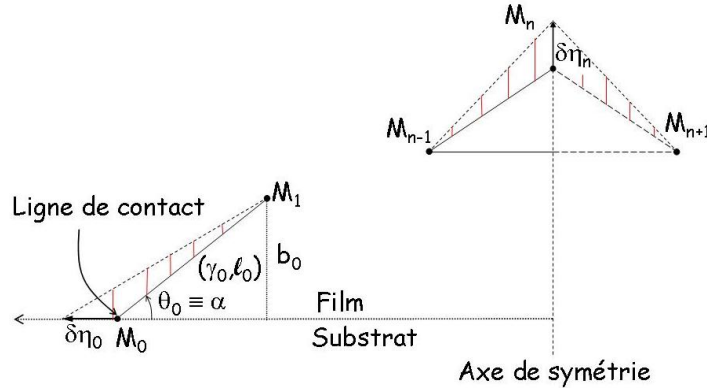


FIG. 3.3 – Schéma de la surface proche du point triple M_0 et du point M_n sur l'axe de symétrie. L'angle θ_0 entre le segment $[M_0, M_1]$ et l'horizontale est équivalent à l'angle de contact α entre le film, le substrat et le gaz. ℓ_0 et γ_0 sont respectivement la longueur et l'énergie de surface du segment $[M_0, M_1]$. b_0 est la distance du point M_1 au substrat.

indépendantes de vérification de notre outil. La première méthode est la comparaison aux travaux de simulation de Wong *et al.* [16] sur la rétraction d'un film semi-infini isotrope, et ceci pour tous les angles α . Ce point sera discuté à la section 3.4.1, apparaissant comme un cas particulier de la rétraction d'un film fini. Les deuxième et troisième méthodes détaillées ci-dessous, sont la dynamique de lissage d'un film infini faiblement perturbé et l'équilibre thermodynamique d'une forme libre.¹⁰ Notons également que, grâce à la méthode de déplacement successif des points, la masse totale est conservée, à la précision de la mantisse spécifiée des nombres.

3.3.1 Lissage d'un film infini

Le lissage d'une perturbation sinusoïdale d'une surface infinie est l'un des rares cas où le problème peut être résolu analytiquement, dans le cas où l'amplitude de la perturbation est faible par rapport à sa longueur d'onde. C'est donc un excellent moyen de validation de notre code. Prenons une perturbation sinusoïdale de période λ et d'amplitude $h(t)$:

$$z(x, t) = z_0 + h(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) \text{ avec } h(0) = h_0 \ll \lambda \quad (3.19)$$

Une longueur d'onde constante est compatible avec l'équation de la diffusion de surface aux faibles courbures (Éq. 3.8) qui conduit à :

$$h(t) = h_0 \exp\left[-B\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 t\right] \quad (3.20)$$

La conservation du profil sinusoïdal ainsi que l'évolution temporelle de l'amplitude ont été vérifiées. En utilisant les valeurs $\lambda = 100$, $h_0 = 1$ et $B = 1$, nous trouvons un taux de croissance de l'amplitude de $-1,565 \cdot 10^{-5}$, en très bon accord avec la valeur théorique de $-B(2\pi/\lambda)^4 \approx -1,558 \cdot 10^{-5}$. Cette évolution a également été discutée par Mullins [6], Lançon, Villain [33] et Cahn [34].

¹⁰Deux autres méthodes seront vues au cours de la simulation de films contraints (Chap. 5).

En plus de la validation de la loi (Éq. 3.20) aux faibles perturbations, nous avons montré que cette loi reste valable jusqu'à des rapports h_0/λ de l'ordre de 8 %. Au delà, le taux de croissance calculé est supérieur au taux théorique donné par l'Éq. (3.20).

3.3.2 Forme libre à l'équilibre thermodynamique ou surface de Wulff

Dans un second temps, nous nous sommes assurés qu'une forme libre quelconque (i.e. sans substrat) converge toujours, aux temps longs, vers la forme d'équilibre thermodynamique connue comme la surface de Wulff [24] (cf annexe C) pour laquelle la grandeur $\int_S \gamma dS$ est minimisée. Ce point a été vérifié pour toutes les formes mathématiques de l'énergie de surface fonction de la désorientation de la surface par rapport à une direction de référence. De telles dépendances seront appelées γ -plot dans la suite. Nous avons testé des γ -plots avec et sans point de rebroussement générant des plans denses, et avec des nombres de pôles (i.e. nombre de minima dans le γ -plot) de 4, 8 et 12.¹¹ Les Figs. (3.4) et (3.5) montrent des exemples d'évolutions de formes libres vers la forme d'équilibre. Ajoutons que l'évolution à partir du carré Fig. (3.4.a) tend vers la forme de Wulff beaucoup plus rapidement qu'à partir du triangle Fig. (3.4.b), ce qui signifie que le temps de mise à l'équilibre dépend énormément de la géométrie initiale.

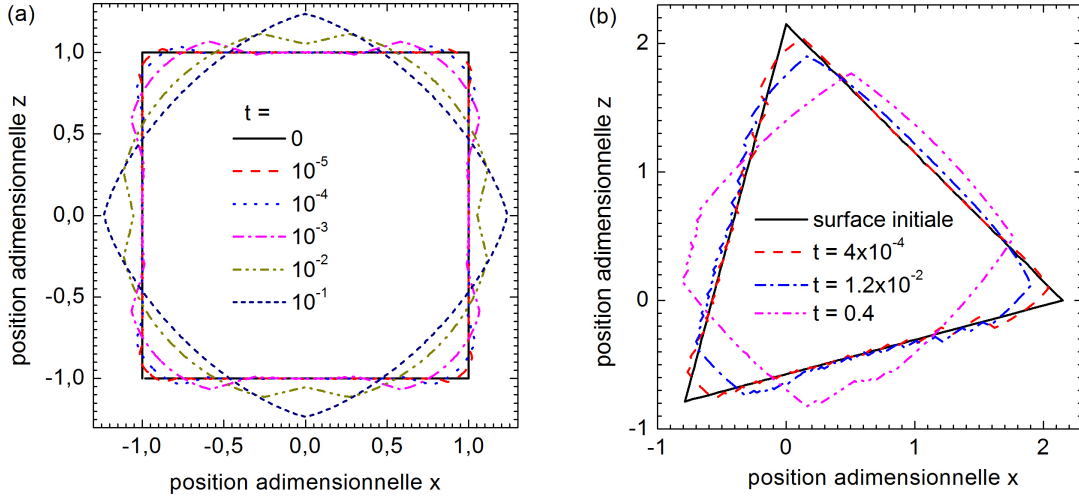


FIG. 3.4 – Évolution d'une surface libre initialement de forme carrée (a) et triangulaire (b) sous l'effet de la diffusion de surface pour une énergie de surface de la forme $\gamma(\theta) = \gamma^0 [1 + (\frac{1}{15} \cos 4\theta)]$, où γ^0 est une énergie de surface de référence du film, prise égale à 1 en unité adimensionnelle. La valeur de $1/15$ est une valeur critique au delà de laquelle certains plans n'apparaissent pas dans la forme d'équilibre (voir l'Annexe C). Le profil final en (a) coïncide, au temps $t = 0,1$, avec la forme d'équilibre prédite par Wulff (voir l'Annexe C). L'évolution en (b) est en accord avec les résultats numériques de Zhang *et al.* [35].

3.4 Résultats de simulation du démoillage

Le démoillage d'un film semi-infini d'énergie de surface isotrope a déjà été traité par Wong *et al.* [16]. Ce travail est un cas limite du problème plus complet que nous allons traiter,

¹¹Voir l'annexe C pour des précisions sur les modèles d'anisotropie de l'énergie de surface.

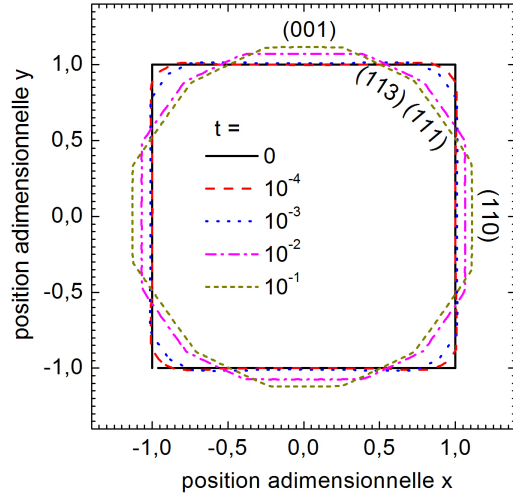


FIG. 3.5 – Évolution d'une surface libre initialement en forme de carré sous l'effet de la diffusion de surface avec un γ -plot suivant le modèle de liaisons coupées Annexe C correspondant à la zone $[1\bar{1}0]$, présentant des points de rebroussements correspondant aux plans $\{100\}$, $\{311\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$. Le profil final ($t = 0,1$) coïncide avec la forme de Wulff (Annexe C).

à savoir le démouillage d'un motif fini dont l'énergie de surface peut être anisotrope. Dans tout ce qui suit, un motif fini sera caractérisé par son facteur de forme $F = L/H$ pris comme le rapport de sa demi-longueur L sur sa hauteur H . Un motif semi-infini correspondra au cas où F est infini.

3.4.1 Démouillage d'un matériau isotrope

Considérons la forme initiale d'un film plan aux bords abrupts (Fig. 3.2), à l'image d'un film de silicium après mise en motif par lithographie. En tout point de la surface, y compris sur la ligne triple, la diffusion de surface, simulant l'évolution par un recuit, est décrite par le potentiel de diffusion calculé grâce aux Éqs. 3.17 et 3.11.

Comme nous allons le voir par la suite, la simulation du phénomène permet de retrouver chacune des étapes du démouillage en accord avec les expériences (Chap. 2). Par rapport à la littérature [16], nous ne forçons pas l'angle de contact α à satisfaire l'équilibre α_y donné par l'équation de Young (voir l'Annexe B) :

$$\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film} = \gamma_0 \cos(\alpha_y) \quad (3.21)$$

Cette équation est obtenue en calculant la variation de l'énergie libre causée par un déplacement $\delta\eta_0$ du point triple [36], ce qui correspond exactement à notre méthode numérique pour le calcul du potentiel de surface sur le point triple. Dans notre cas, la mise à l'équilibre de l'angle au point triple est une simple conséquence de l'écriture du potentiel sur la ligne triple, et est atteinte dès les premiers instants de simulation.

Nous allons dans un premier temps, nous focaliser sur la mise à l'équilibre locale au niveau de la ligne triple en considérant l'évolution de l'angle de contact α vers α_y . Puis, nous verrons l'évolution globale du système conduisant à la formation d'un ou de plusieurs agglomérats. Nous caractériserons la formation de plusieurs agglomérats par le temps de rupture t_c du film correspondant à l'instant où de la matière se détache du reste du film.

(i) Équilibre local sur la ligne triple

La Fig. (3.6) montre que la convergence de α vers α_y est très rapide. L'état d'équilibre local est obtenu quatre décades de temps avant le perçage du film. Il a également été vérifié que l'état d'équilibre local est atteint d'autant plus rapidement que le maillage est fin et que, quelque soit le maillage, le temps de rupture t_c du film (formation du premier agglomérat) n'est pas affecté par la vitesse de mise à l'équilibre local sur la ligne triple. En conséquence, nous pouvons considérer que la mise à l'équilibre de l'angle de contact est quasi-instantanée comparée à l'évolution générale du profil, en accord avec l'hypothèse communément admise [16]. Pour alléger le texte, nous parlerons de l'angle $\alpha(t \rightarrow \infty) = \alpha_y$, défini par l'équation de Young (Éq. 3.21), comme variable au lieu de son équivalent en énergie $\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film}$, bien que le programme MOVEFILM prenne effectivement $\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film}$ comme paramètre d'entrée. La variation de $\alpha - \alpha_y$ aux temps longs, c'est-à-dire pour $t/t_c > 10^{-4}$ (Fig. 3.6) correspond à un bruit numérique dont l'amplitude est principalement déterminée par le pas de temps.

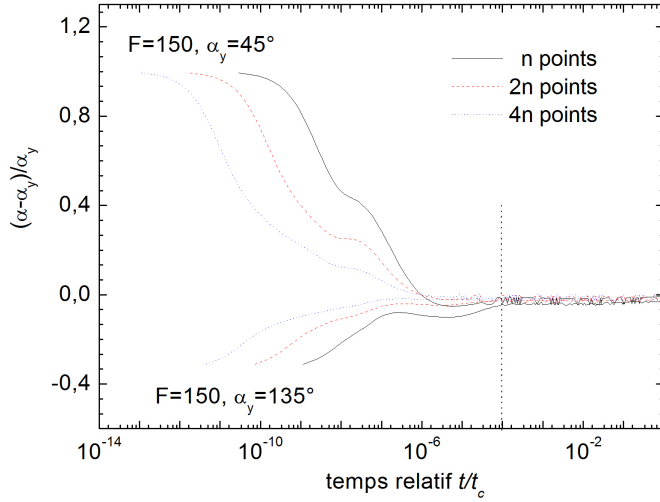


FIG. 3.6 – Différence relative $\frac{\alpha - \alpha_y}{\alpha_y}$ entre l'angle de contact α et l'angle de contact d'équilibre α_y en fonction du temps normalisé par le temps de perçage t_c . Les simulations ont été réalisées pour n , $2n$ et $4n$ points ($n = 75$), un facteur de forme $F = 150$, et une énergie $\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film}$ correspondant à un angle à l'équilibre thermodynamique de 45° et 135° .

(ii) Phénoménologie de l'évolution morphologique d'un motif fini

Hors de la ligne triple, le bord abrupt du film commence par se lisser pour réduire l'énergie totale du système. Puis, à mesure que la ligne triple se déplace, il se forme, proche du point triple, un bourrelet de matière suivi par un creux. Conformément aux résultats numériques de Wong *et al.* [16] et à la solution en état de quasi-équilibre obtenue par Srolovitz et Safran [18] dans la limite d'une surface faiblement courbée ($\partial z / \partial x \ll 1$), la surface évolue autour de son épaisseur initiale et une succession de bourrelets et de creux se développent. Les amplitudes de ces bourrelets et creux diminuent exponentiellement dans l'espace et augmentent dans le temps suivant une loi proche de $t^{1/4}$. De même, la longueur de rétraction du film (abscisse x_0 du point triple) évolue suivant une loi proche de $t^{1/4}$. La Fig. (3.7) illustre cette évolution dans le temps.¹² Le bourrelet et le premier creux proches du bord du film correspondent

¹²Srolovitz et Safran [18] proposent une correspondance entre les échelles de temps et d'espace, non pas par le facteur $Bt^{1/4}$ comme présenté ici, mais par le facteur $Bt^{1/4} / \ln(\tau_0)$ où $\tau_0 = Bt \left(\frac{\tan \alpha}{H} \right)^{1/4}$ et où l'on rappelle que H est l'épaisseur initiale du film. Dans leur article [18], Srolovitz et Safran résolvent, par deux changements

respectivement à l'épaisseur maximale et minimale du film et seront notés par la suite z_{max} et z_{min} (Fig. 3.2). La Fig. (3.8) montre un exemple de profil sur lequel nous avons superposé la solution analytique proposée par Srolovitz et Safran [18] :

$$z(x, t) = 1 + A(t) \exp \left[-\frac{kx}{x_p(t)} \right] \cos \left[\frac{2\pi x}{x_p(t)} + \Phi \right], \quad (3.22)$$

où $x_p(t)$ est tiré de la pseudo-période, k_p est un facteur d'amortissement tiré de la pente $\ln |z(x, t) - 1|$, A est l'abscisse à l'origine et Φ est un déphasage. La valeur de k_p par simulation est de 3,87 et est proche de la valeur donnée par Srolovitz [18] de $2\pi/\sqrt{3} \approx 3,63$. $x_p(t)$ varie, aux temps longs, selon une loi $t^{0,23}$, se rapprochant de la loi en $t^{1/4}$ donnée par Srolovitz.

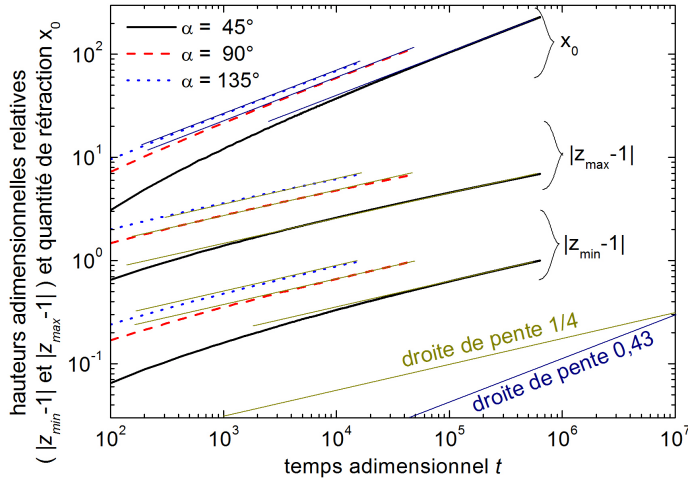


FIG. 3.7 – Évolution des amplitudes adimensionnelles relatives du bourrelet z_{max} et du creux z_{min} proches du bord du film et longueur de rétraction x_0 , en fonction du temps. Aux temps longs, $|z_{max} - 1|$ et $|z_{min} - 1|$ suivent des lois en $t^{1/4}$, tandis que x_0 suit une loi proche de $t^{0,43}$. Les droites ont été ajoutées pour évaluer les lois en puissance.

Nous allons maintenant détailler l'évolution du creux principal z_{min} en fonction du temps t , du facteur de forme F , et de l'angle de contact α .

(iii) Évolution temporelle du creux principal z_{min} en fonction du facteur de forme F et de l'angle au point triple α

L'évolution de z_{min} en fonction du temps pour $\alpha = 45^\circ$ et pour différents F est présentée à la Fig. (3.9.a). Aux larges facteurs de forme ($F \geq 500$), le film se comporte comme un film semi-infini [16]. Dans ce cas, $z_{min}(t)$ décroît continuellement avec le temps et atteint le substrat au temps t_c . Pour des facteurs de forme plus faibles ($100 \leq F < 500$), le couplage des deux bords induit par le mécanisme de diffusion de surface ne peut plus être négligé et $z_{min}(t)$ oscille autour du cas semi-infini jusqu'à décroître très rapidement et atteindre 0, ce qui correspond au perçage du film. De plus, les grandeurs comme l'énergie totale du système,¹³ la quantité de rétraction¹⁴ et l'abscisse du creux principal oscillent autour du cas semi-infini avec

de variables, l'équation de la diffusion de surface appliquée au cas du démouillage d'un film de son support et dont l'inconnu est le profil de la surface. Leur solution est valable dans le cas des faibles pentes (c'est-à-dire quand $\partial z / \partial x \ll 1$) et est complètement déterminée par la connaissance de la vitesse de démouillage du point triple.

¹³L'énergie totale du système est prise égale à $\ell_{film}(t)\gamma_0 + 2F\gamma_{sub/film} + x_0(t)(\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film})$, où $\ell_{film}(t)$ est la longueur de la surface libre au cours du temps.

¹⁴La quantité de rétraction est simplement l'abscisse du point triple x_0 .

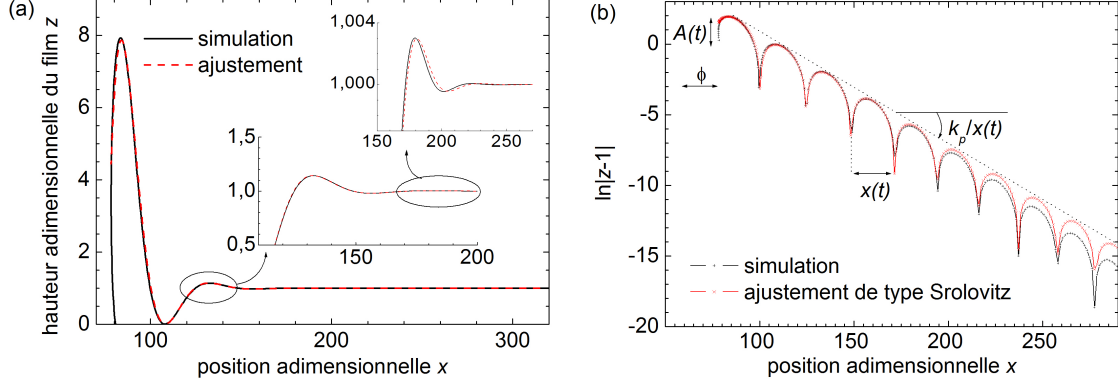


FIG. 3.8 – Profil de surface en échelle linéaire (a) et semi-logarithmique (b) pour une énergie de surface isotrope. L'état initial est un film de facteur de forme $F = 500$ présentant un bord droit. L'angle de contact d'équilibre est de 160° et le temps adimensionnel est de $t = 13000$. Le profil a été superposé par une fonction de la forme Éq. (3.22) où $A(13000) = 6700$, $k_p = 3,87$, $\phi = 1,1$, et $x_p = 48,33$. Les encarts en (a) sont des zooms sur les 2^{ème} et 3^{ème} pics.

une amplitude croissante dans le temps. L'énergie du système gardera tout de même toujours une évolution monotone décroissante. Notons que la rupture du film fini peut se produire presque une décade de temps avant le cas semi-infini, par exemple pour $(F = 125, \alpha = 45^\circ)$ par rapport à $(F = 500, \alpha = 45^\circ)$ (Fig. 3.9.a). Pour des films encore plus courts ($F < 100$), la matière se réarrange sans que le film ne perce (Fig. 3.2). Un seul agglomérat sera donc formé.

L'influence de l'angle de contact α sur z_{min} est illustrée à la Fig. (3.9.b) pour $F = 150$. Le temps de rupture t_c est une fonction décroissante de α . La figure indique que le couplage entre les 2 bords du film apparaît plus tôt pour des angles obtus. Une limite entre le régime de faible et fort couplage peut être déterminée empiriquement par comparaison au cas semi-infini ($F = 500$).

(iv) Analyse du temps de perçage t_c en fonction du facteur de forme F et de l'angle au point triple α

Pour analyser la dépendance de t_c avec F et α , t_c en fonction de $1/\sin(\alpha/2)$ a été tracé en échelle semi-logarithmique, pour différents F (Fig. 3.10). Deux régimes peuvent être clairement identifiés sur cette figure. Pour de grandes valeurs de F ou α , t_c est indépendant de F et augmente lorsque α diminue. Dans cette région, aucun effet de couplage entre les bords n'est observé, et le comportement est proche du cas semi-infini. Une zone de couplage entre les extrémités peut être définie par l'état du comportement de z_{min} au cas semi-infini. Cette zone de couplage apparaît en diminuant F et/ou α . t_c dépend alors de F selon l'Éq. (3.23) en zone de non-couplage, et dépend de F et α selon l'Éq. (3.24) en zone de couplage :

$$\ln(t_c) = C_1 \ln \left[\frac{1}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \right] + C_2 \quad (3.23)$$

$$\ln(t_c) = \frac{C_3}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} + C_4 \quad (C_3 \text{ et } C_4 \text{ fonctions linéaires de } F), \quad (3.24)$$

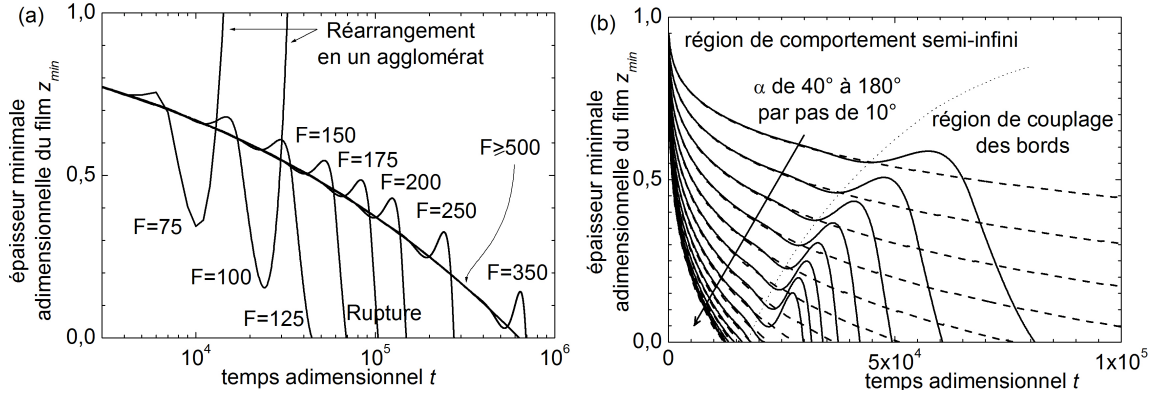


FIG. 3.9 – Evolution du minimum adimensionnel de l'épaisseur du film au cours du temps, (a) pour un angle de contact α de 45° et pour différents facteurs de forme F , (b) pour $F = 150$ (traits pleins), et pour différents angles α . (a) : Quand z_{min} atteint 0, le film perce, tandis que quand z_{min} dépasse 1, le creux se remplit et la matière se réarrange en un seul agglomérat. (b) : La zone de couplage entre les bords est délimitée par l'écart au cas semi-infini ($F = 500$, traits pointillés larges). Le couplage des bords du film et le temps de perçage apparaissent plus tôt pour des angles α élevés.

où les coefficients C_1 à C_4 sont calculés empiriquement et donnés dans le tableau 3.1.¹⁵

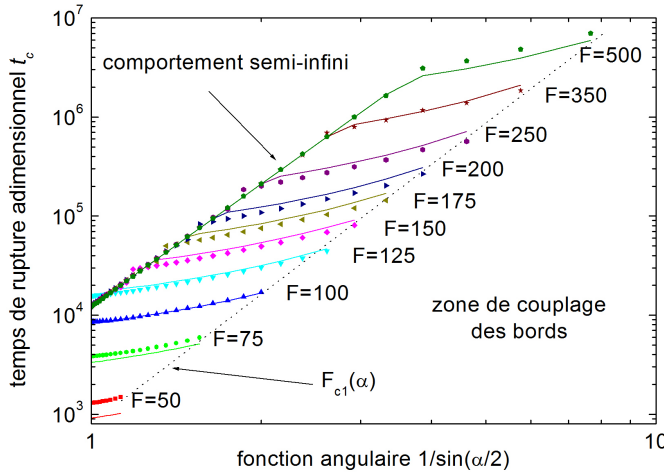


FIG. 3.10 – Temps de perçage adimensionnel t_c en fonction de $\frac{1}{\sin(\alpha/2)}$, pour différents facteurs de forme F . Les points correspondent aux simulations numériques tandis que les lignes sont des ajustements empiriques donnés par les équations (3.23) et (3.24), et dont les valeurs des constantes sont précisées au Tab. (3.1). Deux régimes peuvent être identifiés. Pour le premier, le comportement s'apparente au cas semi-infini, t_c ne dépend que de α . Dans le second, le couplage ne peut plus être négligé et t_c dépend à la fois de F et α .

En conclusion de l'étude du temps de perçage t_c , nous voyons que la phénoménologie dépend du facteur de forme F et de l'angle au contact α (Fig. 3.11) : pour des F élevés, la rupture du film ne dépend pas de F et s'apparente au cas semi-infini. Pour un F intermédiaire, la rupture du film est anticipée par rapport au cas semi-infini. Et enfin pour de faibles F , le film ne se rompt pas. De plus, les frontières entre les différentes zones dépendent de l'angle α .

¹⁵ Les Éqs. 3.23 et 3.24 ont été trouvées empiriquement. Les fonctions $\alpha \mapsto \frac{1}{\sin(\alpha/2)}$ et $\alpha \mapsto \ln \left[\frac{1}{\sin(\alpha/2)} \right]$, d'ensemble de départ $[0; \pi]$, ont été utilisées pour que l'ensemble d'arrivée ne soit pas borné.

régime de non-couplage	régime de couplage
$C_1 = 4,092$	$C_3 = -0,328 \ln(F) + 2,23$
$C_2 = 9,4225$	$C_4 = 3,42 \ln(F) - 7,39$

TAB. 3.1 – Valeurs des coefficients C_1 à C_4 d'ajustement de l'expression de t_c relatif aux équations (3.23) et (3.24), en régime de couplage et non-couplage des bords du film.

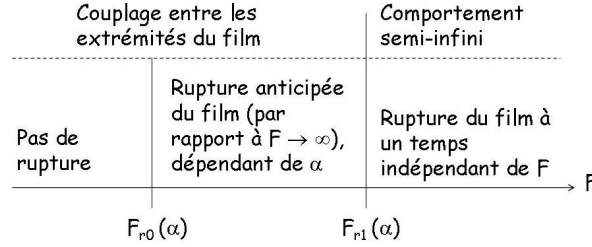


FIG. 3.11 – Phénoménologie du démouillage en fonction du facteur de forme F . Les frontières F_{r0} et F_{r1} entre les zones dépendent de l'angle de contact α . F_{r1} peut être obtenu en égalant les équations (3.23) et (3.24) où les coefficients sont donnés au Tab. (3.1).

(v) Quantification du nombre d'agglomérats formés

Quand le minimum en épaisseur z_{min} devient nul, de la matière se détache pour former des agglomérats. Nous pouvons définir le nombre d'agglomérats selon la localisation du point de perçage (voir Fig. 3.2). Si le film se scinde au milieu, seulement 2 agglomérats sont formés, sinon au moins 3 agglomérats sont formés. Le nombre d'agglomérats (1, 2, 3 ou plus), est donné par la Fig. (3.12), dans les coordonnées $[1/\sin(\alpha/2), F]$. Dans ces coordonnées, les limites entre les domaines définissant le nombre d'agglomérats correspondent à des droites d'équations :

$$F = \frac{C_5}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} - C_6, \quad (3.25)$$

où C_5 et C_6 sont des constantes données dans le Tab. (3.2). L'ajustement empirique de ces paramètres permet de prédire la fragmentation d'un film défini seulement par son énergie d'adhésion.

	F_{c1}	F_{c2}
	(frontière 1/2 agglomérats)	(frontière 2/3 agglomérats)
C_5	48,3	123,4
C_6	4,33	24,6

TAB. 3.2 – Valeurs des coefficients C_5 et C_6 de l'Éq. (3.25) donnant les frontières entre les nombres d'agglomérats schématisées sur la Fig. (3.12).

Nous précisons également que l'abscisse du point de perçage, la quantité de rétraction x_0 ainsi que la quantité de masse détachée varient de la même façon en $1/\sin(\alpha/2)$.

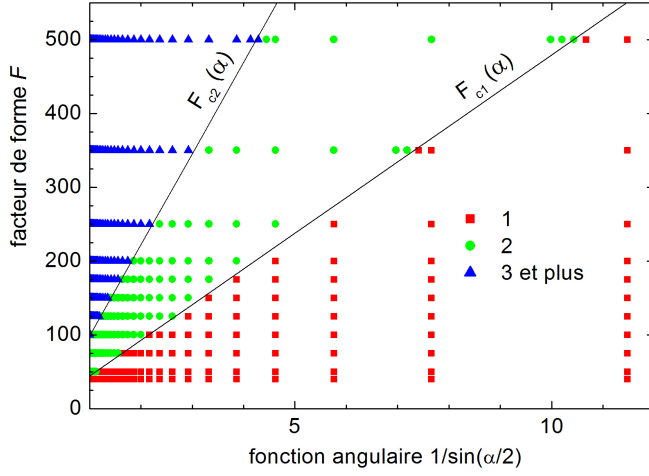


FIG. 3.12 – Nombre d'agglomérats calculé pour une énergie de surface isotrope, en fonction de $1/\sin(\alpha/2)$ et F . Les points correspondent aux simulations numériques, tandis que les droites sont les frontières entre les domaines à 1, 2 et 3 agglomérats ou plus. Les équations empiriques des frontières sont données par l'Éq. (3.25).

Nous voyons donc que F et α sont les paramètres pertinents pour décrire le phénomène d'agglomération d'un matériau isotrope. Nous allons maintenant considérer la phénoménologie de la rétraction d'un film en tenant compte de l'anisotropie de son énergie de surface.

3.4.2 Films présentant une énergie de surface anisotrope

Les anisotropies de l'énergie de surface sont différenciées selon le signe de la fonction $\Sigma(\theta) = \gamma + \frac{\delta^2 \gamma}{\delta \theta^2}$ et selon l'existence de points de rebroussement dans le γ -plot (Annexe C). L'anisotropie est appelée légère quand $\Sigma(\theta)$ reste strictement positive quel que soit θ et sévère dans le cas contraire [35]. Pour l'anisotropie légère, toutes les orientations de plans sont stables et il n'y a pas de facettage [35]. Quand l'anisotropie est sévère, il existe des plans manquant dans la construction de Wulff (annexe C). Puis, des points de rebroussement ont été introduits pour ajuster les résultats numériques aux résultats expérimentaux présentant un facettage spontané. Pour rester cohérent avec les cas isotropes, les cas anisotropes seront toujours comparés avec la même énergie d'adhésion $\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film}$, bien que nous parlerons toujours de l'angle de Young correspondant au cas isotrope : $\alpha_y = \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film}}{\gamma^0} \right)$, où γ^0 est une énergie de surface de référence du film, prise égale à 1 en unité adimensionnelle, comme pour le cas isotrope.

(i) γ -plot sans point de rebroussement

On suppose un γ -plot normalisé présentant 8 pôles :

$$\frac{\gamma(\theta)}{\gamma^0} = 1 + \xi \cos [8 (\theta - \theta^0)] , \quad (3.26)$$

où $\theta = 0$ correspond au plan de référence parallèle au substrat, γ^0 est une énergie de surface de référence du film et ξ et θ^0 sont 2 paramètres ajustables (Annexe C). Cette fonction est compatible avec une symétrie cubique [35, 37] et il vient :

$$\Sigma(\theta) = 1 - 63 \xi \cos [8 (\theta - \theta^0)] \quad (3.27)$$

Ainsi, pour $\xi < 1/63$, l'anisotropie est légère, tandis que $\xi \geq 1/63$ conduit à une anisotropie sévère.

Pour étudier la dynamique de démouillage, nous avons fixé la valeur de ξ en accord avec les résultats expérimentaux de Bermond *et al.* [38] obtenus sur du silicium à 1323 K révélant un taux d'anisotropie de 2,7 % :

$$\frac{\gamma_{max}}{\gamma_{min}} - \langle \gamma(\theta) \rangle = 0,027, \quad (3.28)$$

où $\langle \gamma(\theta) \rangle$ est la valeur moyenne de l'énergie de surface sur θ . Cette anisotropie de 2,7 % correspond à $\xi = 1,332 \cdot 10^{-3}$. θ^0 est fixé à $\pi/8$ pour que la surface initiale du film, (O, x) parallèle au substrat, corresponde à un minimum en énergie. La dynamique de démouillage a été simulée avec ces valeurs de ξ et θ^0 , pour des valeurs de α allant de 0° à 180° et des facteurs de forme F variant de 40 à 500.

Dans le cas où l'énergie de surface de la surface supérieure du motif correspond à un minimum, le nombre d'agglomérats formés est soit moindre, soit identique au cas isotrope. En effet, comme l'illustre le Fig. (3.13), les frontières délimitant le nombre d'agglomérats sont décalées vers les valeurs élevées de F et de α par l'introduction de l'anisotropie.

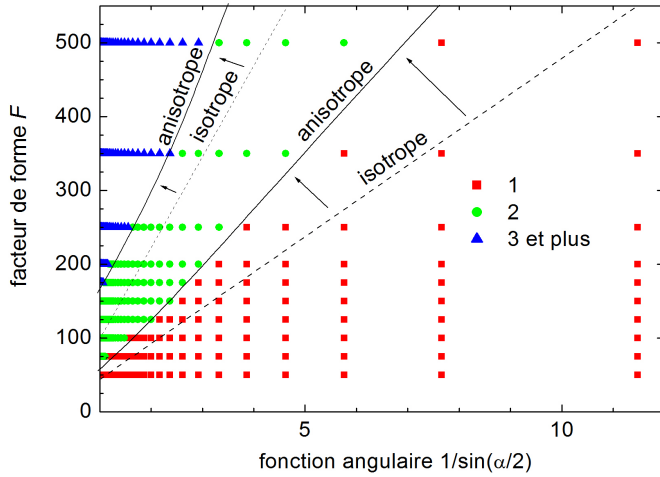


FIG. 3.13 – Nombre d'agglomérats calculé avec une énergie de surface anisotrope définie par l'Éq. (3.26) pour $\xi = 1,332 \cdot 10^{-2}$ et $\theta^0 = \pi/8$, en fonction du facteur de forme F et de $1/\sin(\alpha/2)$ où α est l'angle équivalent à l'angle de Young isotrope. Les points correspondent aux simulations numériques. Les limites entre les nombres d'agglomérats (lignes pleines) sont décalées par rapport au cas isotrope de la Fig. (3.12) (lignes pointillées).

De plus, dans le cas où l'énergie de la surface $(0, x)$ correspond à un minimum, le temps de rupture d'un film anisotrope ($t_{c,aniso}$) est systématiquement plus élevé que celui d'un film isotrope ($t_{c,iso}$). Le rapport $t_{c,aniso}/t_{c,iso}$ atteint une valeur maximale de l'ordre de 4 pour une anisotropie de 2,7 % comme l'illustre la Fig. (3.14). Ceci met en évidence le fait qu'un film anisotrope, dont l'énergie de la surface initiale correspond à un minimum en énergie, est plus stable qu'un film isotrope. Cette stabilité est d'autant plus élevée que le degré d'anisotropie est grand, comme l'illustre la Fig. (3.15), et ceci même pour des anisotropies sévères. Précisons que les variations des rapports $t_{c,aniso}/t_{c,iso}$ sont continues au passage d'une anisotropie légère à sévère Fig. (3.15).

La dépendance de t_c en θ^0 avec le même γ -plot à 8 pôles a été étudiée avec $\xi = 1,332 \cdot 10^{-2}$ et $\theta^0 = 0, \pi/16, \pi/8$ et $3\pi/8$, correspondant à une rotation du γ -plot. Pour $\theta^0 = 0$ et $\pi/8$, le plan parallèle au substrat correspond respectivement à un maximum et minimum en énergie. Dans les deux autres cas, ce plan (O, x) n'est ni un minimum ni un maximum. Les profils de surfaces pour $t = 3000$, $\alpha = 135^\circ$ et $F = 250$ sont reportés sur la Fig. (3.16). Le couple $(F = 250, \alpha = 135^\circ)$ permet d'être dans une zone de non-couplage des bords. Le Tab. (3.3) donne les positions du creux principal comparé au cas isotrope. On observe que pour $\theta^0 = \pi/8$

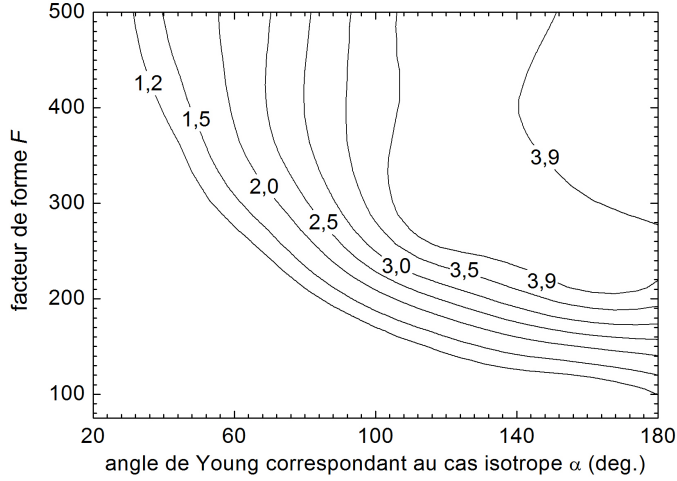


FIG. 3.14 – Rapport des temps de ruptures anisotropes sur isotropes ($t_{c,aniso}/t_{c,iso}$) en fonction de (α, F) . L'énergie de surface suit l'Éq. (3.26) avec $\xi = 1,332 \cdot 10^{-3}$ et $\theta^0 = \pi/8$.

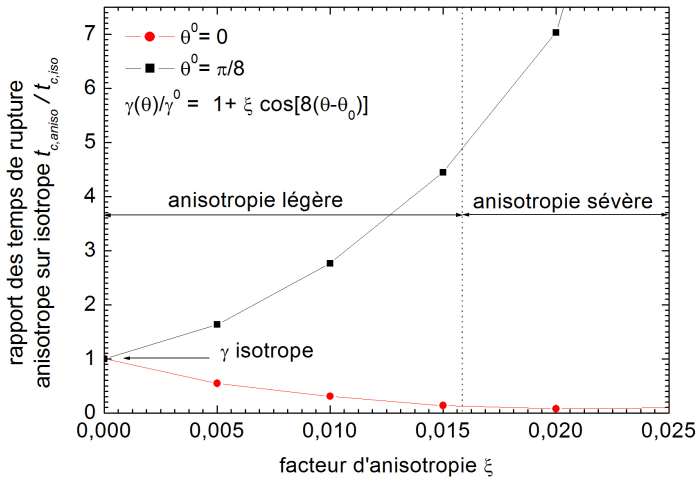


FIG. 3.15 – Rapport des temps de rupture anisotrope sur isotrope $t_{c,aniso}/t_{iso}$, pour un couple $(F = 500, \alpha = 135^\circ)$ correspondant au non-couplage des bords du film. Le modèle d'anisotropie de l'énergie de surface γ est celui indiqué sur le graphe. Plus l'énergie du plan horizontal $\gamma^0 = \gamma(0)$ diminue (ξ augmentant et $\theta^0 = \pi/8$) et plus le perçage du film est repoussé dans le temps, et inversement (pour ξ augmentant et $\theta^0 = 0$).

(resp. 0), le creux principal est moins (resp. plus) profond que dans le cas isotrope. Pour $\theta^0 = \pi/16$ (resp. $3\pi/16$), la position du creux est déplacé vers le milieu du film (resp. vers le bord) par rapport au cas isotrope. Ces effets peuvent être expliqués comme suit. Pour un γ -plot suivant l'Éq. (3.26) avec $\theta^0 = \pi/8$, le plan (O, x) est un minimum en énergie ce qui correspond à un maximum de $\Sigma(\theta)$, qui localement favorise une faible courbure pour maintenir un faible gradient du potentiel μ . Un comportement inverse est obtenu pour $\theta^0 = 0$. Pour $\theta^0 = \pi/16$ et $3\pi/16$, le plan (O, x) a la même énergie que dans le cas isotrope et z_{min} est similaire ; mais les positions des creux diffèrent selon x . Pour $\theta^0 = \pi/16$, le plan d'orientation $\theta = -\pi/16$ est plus stable et le creux se déplace donc plus loin du bourrelet pour élargir ce plan d'orientation $\theta = -\pi/16$. Inversement, pour $\theta^0 = 3\pi/16$, le plan d'orientation $\theta = \pi/16$ est plus stable et le creux se trouve donc plus proche du bourrelet de manière à élargir ce plan. Ces interprétations restent valides pour une large gamme d'angles α (des simulations ont été conduites pour $\alpha \in [45^\circ; 165^\circ]$) et de large ξ allant de cas d'anisotropies légères à sévères ($\xi \in [0; 0,0266]$).

Nous avons montré que pour un γ -plot sans point de rebroussement, les géométries proches

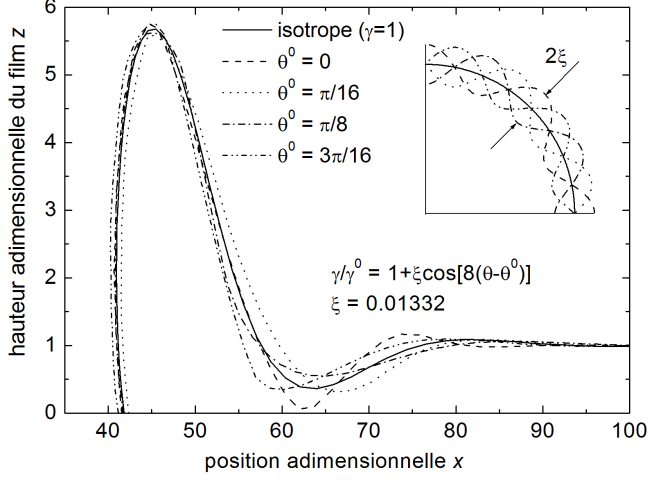


FIG. 3.16 – Profils de surface correspondant à la rétraction d'un film avec une énergie de surface sans point de rebroussement. L'équation de l'énergie de surface et le γ -plot à 8 pôles avec quatre orientations θ^0 du minimum en énergie de surface sont montrés en encart. L'angle de Young correspondant α_y est de 135° et le temps adimensionnel est de 3000. Le facteur de forme est $F = 250$, c'est-à-dire assez grand pour éviter un couplage entre les bords du film. Le bord abrupt (Fig. 3.2) se trouvait initialement à l'abscisse $x = 0$.

	z_{min}	x_{zmin}
$\theta^0 = 0$	$<$	\approx
$\theta^0 = \pi/16$	\approx	$>$
$\theta^0 = \pi/8$	$>$	\approx
$\theta^0 = 3\pi/16$	\approx	$<$

TAB. 3.3 – z_{min} et x_{zmin} (voir Fig. 3.2) provenant de la figure Fig. (3.16), pour différents θ^0 , comparés au cas isotrope. Quand le plan horizontal $(0, x)$ est un minimum en énergie ($\theta^0 = \pi/8$), le creux est moins profond, et inversement pour $\theta^0 = 0$. Quand $\theta^0 = \pi/16$, le plan désorienté de $-\pi/16$ par rapport à $(0, x)$ est un minimum en énergie et le bourrelet tend à développer ce plan, et donc, le creux est plus proche du bourrelet comparé au cas isotrope. L'inverse correspond au cas $\theta^0 = 3\pi/16$.

du creux principal pouvaient être très différentes dans le cas d'anisotropies légères ou sévères. L'anisotropie induit une modification du temps de rupture t_c et du nombre d'agglomérats, tandis que la quantité de rétraction x_0 (Fig. 3.16) est quasiment indépendante de l'anisotropie. Nous retiendrons que lorsque le plan parallèle au substrat est un minimum en énergie, le film gagne en stabilité au regard de t_c et du nombre d'agglomérats. De plus, dans tous les cas, un creux suit le bourrelet principal. Ceci est en accord avec la rétraction d'un film de silicium sur SiO_2 à 950°C qui a été détaillée au Chap. 2. Dans ce cas, les profils expérimentaux sont proches de ceux prédits par le modèle de diffusion présenté jusqu'ici (Fig. 2.3). Cependant, suivant les conditions expérimentales, un facettagage peut être observé (Fig. 2.6). Pour ajuster ces résultats expérimentaux, il nous a donc fallu introduire un γ -plot avec des points de rebroussement. Dans ce but, nous avons développé un modèle de γ -plot semi-empirique dit de liaisons coupées. Ce modèle a l'avantage d'être simple tout en gardant des ingrédients physiques pour obtenir son expression mathématique (annexe C.4). L'évolution morphologique de motifs ayant une telle anisotropie de surface fait l'objet du paragraphe suivant.

(ii) γ -plot avec points de rebroussement

Nous avons utilisé un γ -plot de liaisons coupées (annexe C.4), correspondant à l'axe de zone $[1\bar{1}0]$, avec des points de rebroussement correspondant aux plans $\{100\}$, $\{311\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$,¹⁶ et des portions de cercle passant par l'origine entre ces plans denses.¹⁷ Les minima en énergie peuvent être ajustés à des valeurs réalistes. L'énergie de surface γ_{100} de la famille de plans $\{100\}$ a été prise comme référence. Nous avons choisi d'utiliser des énergies adimensionnelles arbitrairement fixées à $\gamma_{100} = \gamma_{110} = \gamma_{111} = 1,00$ et de faire varier γ_{311} .

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la mise à l'équilibre du point triple en fonction de l'énergie d'adhésion (Fig. 3.17). Nous remarquons sur ce graphe que les seuls angles de contact accessibles correspondent aux orientations présentes dans le diagramme de Wulff. En effet, en écrivant l'équilibre au point triple dans le cas d'une énergie de surface anisotrope (Éq. B.5) avec un γ -plot suivant notre modèle de liaisons coupées (Éq. C.6), nous nous apercevons qu'il n'existe pas de solution hors des plans denses. En d'autres termes, l'angle au point triple est hors équilibre quand il ne fait pas apparaître de plan dense ; les seuls angles de contact possible à l'équilibre étant alors les angles correspondant aux plans denses.

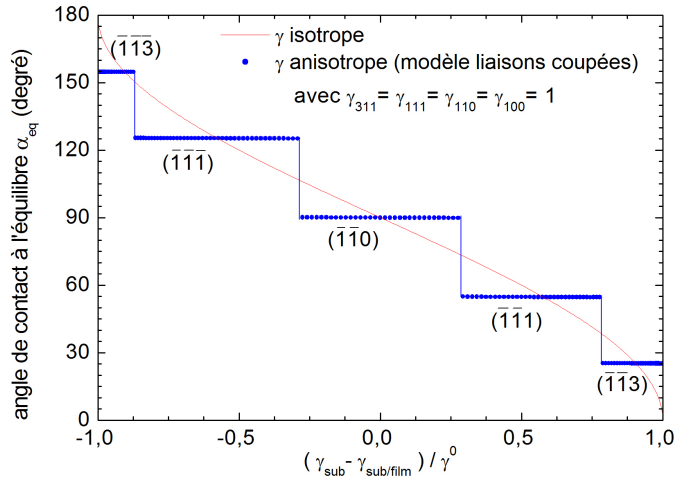


FIG. 3.17 – Angle de contact à l'équilibre α_{eq} en fonction de l'énergie de ligne $(\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film})/\gamma^0$ pour un γ -plot du type liaisons coupées avec $\gamma_{100} = \gamma_{110} = \gamma_{111} = \gamma_{311} = 1,00$. Pour chaque zone, les plans indiqués sont les plans apparaissant au contact du point triple.

Ensuite, nous sommes intéressés aux profils et à la dynamique du démouillage. Nous avons constaté, comme nous allons le voir, qu'avec un modèle de liaisons coupées, seules les orientations correspondant aux plans denses apparaissent dans le profil pendant le démouillage, et ceci quelles que soient les valeurs des énergies des plans denses. Ce résultat sur les profils en dynamique est en accord avec la forme d'équilibre donnée par le diagramme de Wulff. De plus, à chaque fois, les longueurs relatives des facettes correspondent au diagramme de Wulff. On en conclut donc que le bourrelet, bien qu'étant globalement tiré par le point triple, est en quasi-équilibre vis-à-vis des énergies de surface. La Fig. (3.18) est un exemple de profils où γ_{311} varie de 0,94 à 1,03. Nous nous apercevons que, dans ce cas, les quatre familles de plans

¹⁶Le plan $(1\bar{1}0)$ au niveau du bourrelet de démouillage ne peut pas être imagé par AFM mais les plans $\{110\}$ ont été observés sur des agglomérats détachés, et donc introduits dans le γ -plot.

¹⁷Notons que les conditions nécessaires sur les γ -plots que nous utilisons sont moins contraignantes que dans la littérature où l'expression d'Herring [12] du potentiel en faible courbure $\mu = (\gamma + \gamma'')\kappa$ est utilisée. Pour un modèle de liaisons coupées (Annexe C), la somme $\gamma + \gamma''$ est nulle quel que soit l'angle et l'expression du potentiel par Herring ne peut alors pas être utilisée.

développées ($\{100\}$, $\{311\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$) sont présentes, en accord avec l'expérience (§ 2.3.1) et avec les domaines de stabilité des familles de plans. En effet, à partir de la construction de Wulff, nous pouvons montrer¹⁸ que les quatre familles de plans denses $\{100\}$, $\{311\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$ sont stables pour $\gamma_{c3} < \gamma_{311} < \gamma_{c4}$, où :

$$\gamma_{c3} = \frac{3}{\sqrt{11}} \approx 0,9045 \quad (3.29)$$

$$\gamma_{c4} = \frac{\cos \left[\frac{\pi}{4} + \frac{1}{2} \arccos \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \right) - \arccos \left(\sqrt{\frac{2}{11}} \right) \right]}{\cos \left[\frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arccos \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \right]} \approx 1,125 \quad (3.30)$$

Les domaines de stabilité des familles de plans en fonction de γ_{311} sont résumés dans le Tab. (3.4) qui fait apparaître les valeurs critiques γ_{c1} et γ_{c2} données par :

$$\gamma_{c1} = \sqrt{\frac{2}{11}} \approx 0,4264 \quad (3.31)$$

$$\gamma_{c2} = \frac{\cos \left[\arccos \left(\sqrt{\frac{2}{11}} \right) - \frac{1}{2} \arccos \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \right]}{\cos \left[\frac{1}{2} \arccos \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \right]} \approx 0,7139 \quad (3.32)$$

De plus, notons que quand γ_{311} augmente, le plan (001) devient de plus en plus large dans le diagramme de Wulff et apparaît également de plus en plus large au sommet du bourrelet pendant le démouillage (Fig. 3.18). À la limite où γ_{311} devient égal voire supérieur à γ_{c4} , le plan $\{311\}$ n'apparaît plus ni dans le diagramme de Wulff (Tab. 3.4), ni dans le profil pendant le démouillage (Fig. 3.18). Le bourrelet est alors plus ramassé sur lui-même. À l'inverse, quand $\gamma_{311} < \gamma_{c3}$, le plan (001) n'apparaît ni dans le diagramme de Wulff, ni au sommet du bourrelet pendant le démouillage et le plan (001) se déstabilise en microfacettes d'orientations $[\bar{1}\bar{1}3]$ et $[113]$.

$\gamma_{311} \in$	$]0, \gamma_{c1}]$	$[\gamma_{c1}, \gamma_{c2}]$	$[\gamma_{c2}, \gamma_{c3}]$	$[\gamma_{c3}, \gamma_{c4}]$	$[\gamma_{c4}, \infty[$
$\{100\}$	i	i	i	s	s
$\{311\}$	s	s	s	s	i
$\{111\}$	i	i	s	s	s
$\{110\}$	i	s	s	s	s

TAB. 3.4 – Domaines de stabilité des 4 familles de plans denses $\{100\}$, $\{311\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$ en fonction de l'énergie de surface γ_{311} . « s » (resp. « i ») signifie que la famille de plans denses est stable (resp. instable) dans le domaine considéré.

Nous nous sommes également intéressés à la rupture du film avec un γ -plot de type liaisons coupées. On remarque sur la Fig. (3.18) que le creux principal peut être favorisé ou annihilé en fonction de γ_{311} . Une augmentation de γ_{311} rend le creux moins profond mais plus large ; la

¹⁸Les détails des calculs ne relèvent que de considérations géométriques simples et ne seront donc pas explicités. Néanmoins, le lecteur peut se reporter à [25, 39] pour la méthode de construction du diagramme de Wulff.

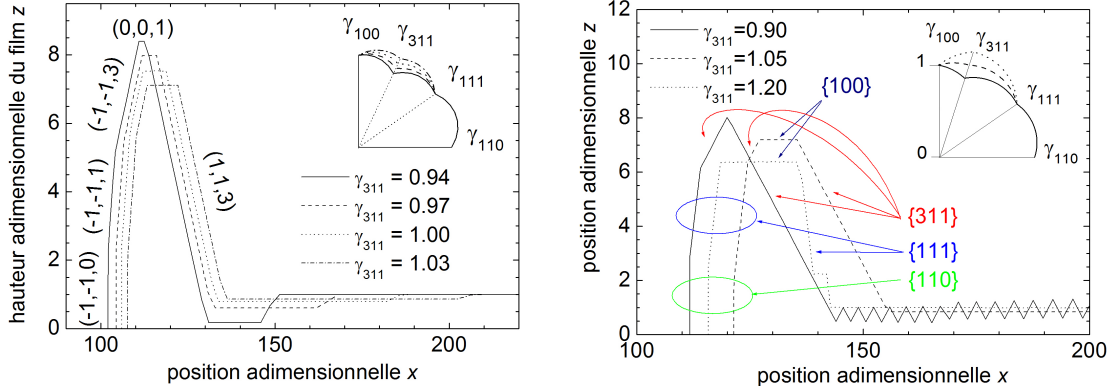


FIG. 3.18 – Profils de surfaces pendant la rétraction d'un film avec une énergie de surface anisotrope suivant le modèle des liaisons coupées. L'encart montre le γ -plot à 12 pôles de la zone $[1\bar{1}0]$ faisant apparaître les plans denses $\{100\}$, $\{311\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$. γ_{311} varie tandis que les autres énergies de plans denses sont fixées à 1,00. La présence et l'extension des plans dépendent directement des rapports des énergies de surface.

rupture du film est ainsi repoussée dans le temps comme dans l'espace. Le nombre d'agglomérats est donc également impacté. Par exemple, pour $\gamma_{311} \geq 1,10$, $\alpha = 90^\circ$ et $F = 500$, le film ne se rompt plus mais se réarrange en un seul agglomérat. Une petite variation de γ_{311} entraîne, comme nous avons vu, une modification de la phénoménologie (le nombre d'agglomérats et les profils différents), mais surtout du temps de rupture comme nous pouvons le voir sur la Fig. (3.19.a). Pour $\gamma_{311} = 0,94$, le temps de rupture est comparable au cas isotrope. Dans la zone $\gamma_{311} \in [\gamma_{c3}; 0,965]$, le temps de rupture suit une loi exponentielle en fonction de γ_{311} . Rien que sur cette gamme, le temps de rupture varie sur 3 ordres de grandeurs. Pour $\gamma_{311} < \gamma_{c3}$, t_c suit une autre loi exponentielle, qui s'apparenterait non plus à la vitesse de creusement du film, mais plutôt à la vitesse de mûrissement des facettes $\{311\}$. Pour des valeurs de γ_{311} supérieures à 0,965 et $F = 500$, le film subit des effets de couplage des bords et le temps de perçage reste presque constant jusqu'à $\gamma_{311} = 1,10$. Au delà, le film ne se rompt plus. Quand le facteur de forme F est plus élevé ($F = 1000$ sur la Fig. 3.19.a), le couplage entre les bords ne se fait ressentir que pour des énergies γ_{311} plus élevées.

Nous avons ensuite étudié le temps de rupture t_c en fonction de γ_{100} , les autres plans denses étant d'énergies égales à 1,00 (Fig. 3.19.b). Nous retrouvons schématiquement les mêmes zones et les mêmes interprétations que pour une variation de γ_{311} . Pour éclairer le lecteur, les domaines d'instabilités des familles de plans par variation de γ_{100} sont résumés dans le Tab. (3.5) qui fait apparaître les valeurs d'énergie γ_{100} critiques :

$$\gamma_{c5} = \tan \left[\frac{1}{2} \arccos \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \right) \right] \approx 0,3178 \quad (3.33)$$

$$\gamma_{c6} = \sqrt{\frac{5 + \sqrt{33}}{2\sqrt{33}}} \sin \left[\arccos \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \right) + \frac{1}{2} \arccos \left(\frac{5}{\sqrt{33}} \right) \right] \approx 0,74094 \quad (3.34)$$

$$\gamma_{c7} = \frac{\sqrt{11}}{3} \approx 1,1055 \quad (3.35)$$

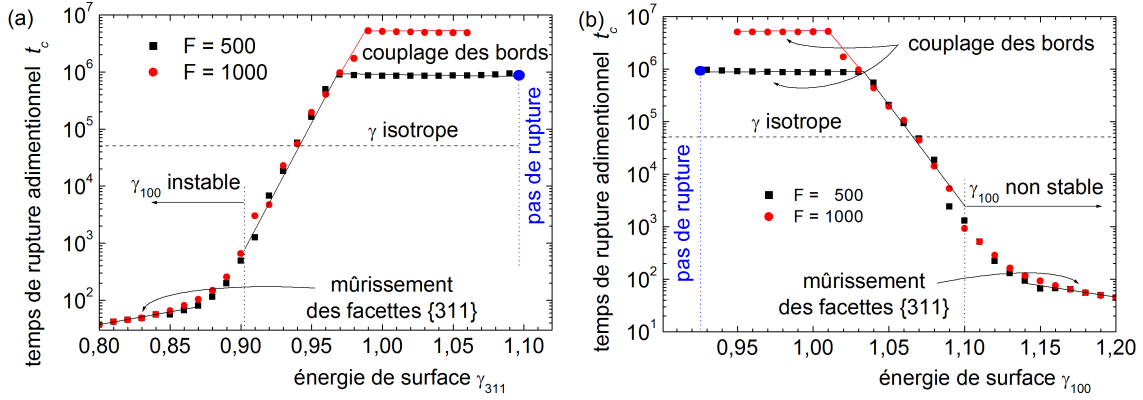


FIG. 3.19 – Temps de rupture t_c d'un film en fonction de l'énergie des plans $\{311\}$ (a) et des plans $\{100\}$ (b), pour des facteurs de forme F de 500 et 1000. L'énergie de surface suit le modèle des liaisons coupées avec 12 pôles dans la zone $[1\bar{1}0]$ avec des énergies des plans denses fixées à 1,00, excepté le plan $\{311\}$ en (a) et le plan $\{100\}$ en (b). $\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film}$ est prise égale à 0, ce qui correspond à un angle au point triple α de 90° . Une faible variation des énergies de surface modifie t_c de plusieurs ordres de grandeur.

$\gamma_{100} \in$	$]0, \gamma_{c5}]$	$[\gamma_{c5}, \gamma_{c6}]$	$[\gamma_{c6}, \gamma_{c7}]$	$[\gamma_{c7}, \infty[$
$\{100\}$	s	s	s	i
$\{311\}$	i	i	s	s
$\{111\}$	i	s	s	s
$\{110\}$	s	s	s	s

TAB. 3.5 – Domaines de stabilité des 4 familles de plans denses $\{100\}$, $\{311\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$ en fonction de l'énergie de surface γ_{100} . « s » (resp. « i ») signifie que la famille de plans denses est stable (resp. instable) dans le domaine considéré.

En modifiant l'énergie de ligne $\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film}$, le nombre d'agglomérats et le temps de rupture sont également modifiés par une faible variation de γ_{311} , comme nous pouvons le voir sur la Fig. (3.20). Sur ce graphe, nous retrouvons trois régimes pour chacun des cas illustrés (γ isotrope, $\gamma_{311} = 0,94$ et $\gamma_{311} = 1,00$). Pour des énergies de lignes relatives $E_l^* = (\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film})/\gamma^0$ petites (α grand), il n'y a pas de couplage entre les bords du film ; pour des énergies E_l^* intermédiaires, les bords interagissent ; et pour E_l^* élevée, le film ne se rompt pas. Les limites entre les 3 régimes sont fonction de l'énergie de surface et du facteur de forme F . Le couplage apparaît avec une énergie de ligne plus faible quand l'énergie de surface suit le modèle de liaisons coupées et ceci d'autant plus que γ_{311} est faible.

En conséquence de cette étude du cas d'énergie de surface anisotrope, une description précise du γ -plot est nécessaire pour prédire la morphologie du démouillage. Ceci tient au fait que la dérivée seconde de γ apparaît dans le γ -plot qui est lui-même dérivé deux fois pour obtenir la vitesse normale de la surface. Cette étude indique également que l'anisotropie de l'énergie de surface peut favoriser la stabilité des films vis-à-vis de la fragmentation. Cependant, la rétraction du film x_0 est comparable (à 20 % près) au cas isotrope quels que soient les cas considérés (Figs. 3.16, 3.18.a, 3.18.b). En effet, la longueur sur laquelle le film se rétracte et la vitesse de rétraction du film sont principalement gouvernées par l'équilibre de la ligne triple

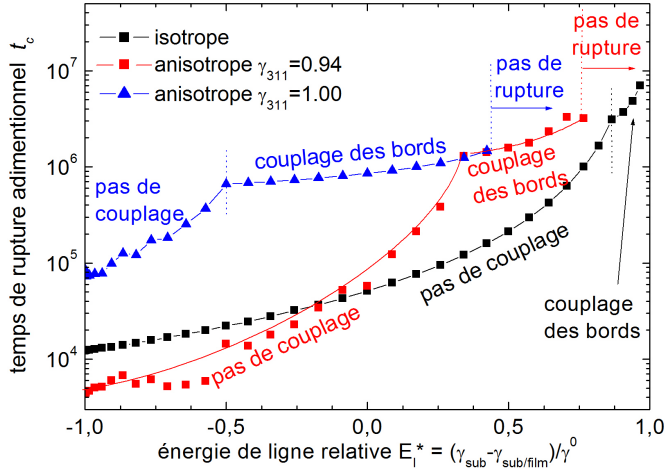


FIG. 3.20 – Temps de rupture du film en fonction de l'énergie relative de ligne, pour $F = 500$, pour une énergie de surface isotrope et pour deux γ -plots selon le modèle de liaisons coupées avec $\gamma_{311} = 0,94$ et $1,00$ (les autres plans denses ont une énergie de $1,00$).

et non par les effets d'anisotropie de l'énergie de surface.

Conclusion

Nous avons développé une méthode numérique pour le calcul du potentiel de diffusion de surface qui va au delà du potentiel usuel introduit par Herring [12]. Cette méthode a les avantages de ne pas être limitée aux faibles courbures et de pouvoir être appliquée à de nombreux types d'anisotropies d'énergies de surface. Cette méthode a également l'avantage de ne pas forcer artificiellement l'angle au point triple qui apparaît naturellement suivant les conditions d'équilibre données par la physique.

La dynamique de démouillage décrite par la simulation est en très bon accord qualitatif avec les observations expérimentales (Chap. 2). L'outil de simulation a permis d'évaluer le couplage des bords du film et de dégager une loi empirique prédisant le nombre d'agglomérats formés. Les conséquences de l'anisotropie ont été étudiées. Nous nous apercevons que l'anisotropie de l'énergie de surface a un fort impact sur le démouillage : une modification de moins de 7 % de l'énergie d'un plan dense introduit une variation du temps de rupture sur 3 ordres de grandeurs. Une grande précision sur les énergies des surfaces est donc nécessaire pour prédire la fragmentation des films. Néanmoins, nous pouvons conclure qu'une anisotropie légère où le plan parallèle à l'interface avec le substrat est un minimum d'énergie, permet de repousser la fragmentation qui peut même être annihilée par un point de rebroussement. Et donc, du point de vue du détachement de matière, le domaine de stabilité peut être étendu grâce à une anisotropie de l'énergie de surface bien que la vitesse de rétraction ne soit pratiquement pas affectée par cette anisotropie.

Il apparaît en conclusion de cette étude, qu'un moyen de diminuer la vitesse de rétraction d'un film est de diminuer l'angle de contact par l'intermédiaire de l'énergie de ligne, en modifiant par exemple la nature de la couche support du film de silicium.

Cette méthode générale sera étendue aux films contraints aux chapitres 5 et 6 et appliquée à d'autres systèmes tels que des problèmes axisymétriques (Chap. 8) et de creusements aux joints de grains (Chap. 9).

Deuxième partie

Instabilités de films contraints

Chapitre 4

Impact expérimental de la contrainte sur le démouillage de films fins

Introduction

Après avoir étudié expérimentalement (Chap. 2) et numériquement (Chap. 3) le démouillage de films minces de silicium, ce chapitre aborde le démouillage de films minces de silicium contraints sur isolant. Nous ne reviendrons ni sur les procédures expérimentales, ni sur les outils de caractérisation, qui sont identiques à ceux détaillés au Chap. 2 (§ 2.1). La seule différence réside ici en ce que le film de silicium est contraint et issu d'un substrat sSOI (pour « strained SOI ») où le film de silicium est contraint par le BOX. Les substrats sSOI sont obtenus par report d'une couche de silicium épitaxiée sur un film monocristallin de $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ relaxé.¹ Pour cette teneur en germanium, le film de silicium est le lieu d'une déformation bi-axiale de l'ordre de 0,8 %. Dans ce chapitre, nous insisterons sur les points communs et les différences entre un démouillage de films contraints ou non. Pour cela, nous montrerons tout d'abord les résultats obtenus à la suite de recuits de 2 et 6 minutes à 900°C, sous atmosphère hydrogénée, sur des plaques sans motif. Le film de silicium peut alors être considéré comme un film infini (i.e. sans bord) sur un substrat de SiO_2 . Nous parlerons abusivement de démouillage « pleine plaque ». Ensuite, nous présenterons les résultats acquis au terme d'un recuit de 2 minutes à 900°C sur une plaque mise en motif.

4.1 Démouillage pleine plaque

Selon Asaro, Tiller et Grinfeld [2,3], la surface d'un matériau contraint peut se déstabiliser par diffusion de surface contrairement à l'interface d'un matériau non contraint qui se lisse par capillarité. Ces travaux ont été enrichis par Spencer [4] qui a étudié la stabilité de la surface d'un matériau contraint d'épaisseur finie, c'est-à-dire un film.

Pour une déformation de 0,8 %, la théorie prédit le développement d'une instabilité de longueur d'onde de 95 nm.² La Fig. (4.1) montre des images AFM obtenues avant et après recuit sur lesquelles nous ne distinguons pas de croissance d'une quelconque instabilité. Même si la théorie de l'instabilité d'ATG est largement référencée par la communauté scientifique

¹Échantillon réalisés par la société SOITEC : www.soitec.com.

²L'étude théorique sur l'instabilité d'ATG sera développée au Chap. 5.

[40–45], elle n’a été mise en évidence expérimentalement que sur peu de systèmes : sur des films polymères épitaxiés sur leur monomère [46] et à l’interface entre de l’hélium liquide et de l’hélium solide [47]. Egalement, dans le domaine des semiconducteurs, certains auteurs attribuent l’apparition d’une modulation spatiale de la surface sans génération de dislocation à l’instabilité ATG [48,49].³

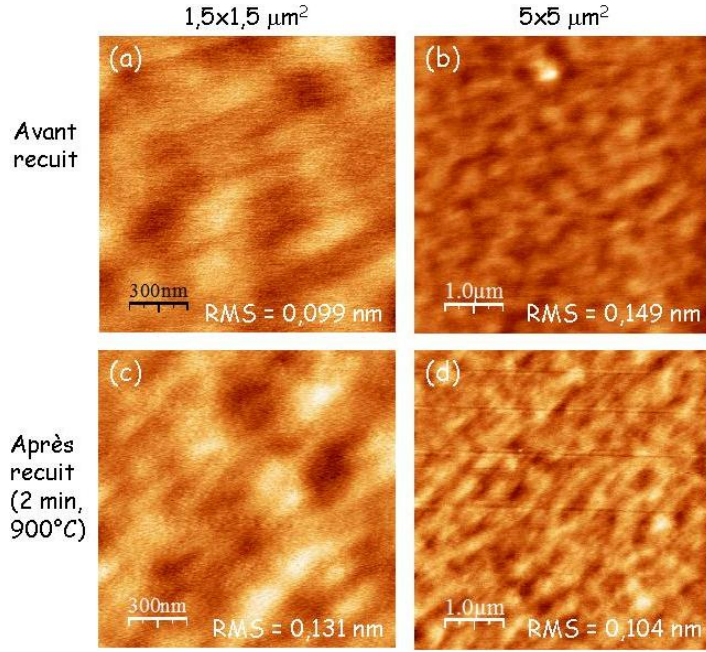


FIG. 4.1 – Images AFM de $1,5 \cdot 1,5 \mu\text{m}^2$ (a et c) et $5 \cdot 5 \mu\text{m}^2$ (b et d) avant recuit (a et b) et après un recuit de 2 min à 900°C (c et d).

Pour le système Si/SiO₂, nous n’observons qu’un démouillage sans observer le développement de l’instabilité ATG. La Fig. (4.2) montre les zooms progressifs d’une zone démouillée. Elle met en évidence que le démouillage est initié à partir de deux types de défauts : des défauts ponctuels de taille macroscopique et des lignes orientées selon $\langle 110 \rangle$. Ces derniers correspondent vraisemblablement au « crosshatch » qui serait révélé par le démouillage.⁴

En zoomant sur les zones démouillées à partir des lignes orientées selon $\langle 110 \rangle$, nous retrouvons la même morphologie que celle mise en évidence sur substrat non contraint. Toutefois, nous ne pouvons statuer sur une direction préférentielle de démouillage comme l’illustre la Fig. (4.3) sur laquelle les directions $\langle 310 \rangle$ et $\langle 510 \rangle$ ont été repérées. Le démouillage n’est pas assez avancé pour trancher entre ces deux directions. C’est pourquoi nous avons effectué un recuit plus long en conservant la même température. La Fig. (4.4) montre l’état de démouillage après un recuit de 6 minutes à 900°C . Les directions $\langle 510 \rangle$ semblent être privilégiées par rapport aux directions $\langle 310 \rangle$, comme elles l’étaient sur substrats non contraints.

³Le lecteur trouvera, dans [50], une liste non-exhaustive de systèmes expérimentaux pour lesquels des instabilités d’origine élastique sont observées.

⁴Le « crosshatch » est l’image, en réseau de lignes perpendiculaires, des dislocations générées par la contrainte.

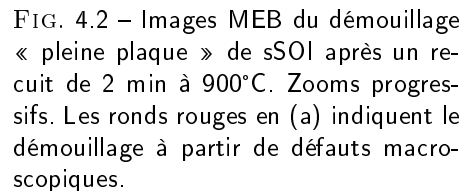
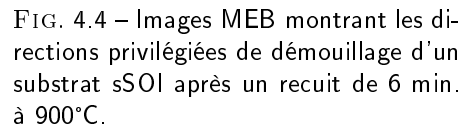
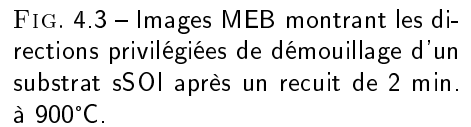


FIG. 4.2 – Images MEB du démouillage « pleine plaque » de sOI après un recuit de 2 min à 900°C. Zooms progressifs. Les ronds rouges en (a) indiquent le démouillage à partir de défauts macroscopiques.



4.2 Démouillage de films mis en motifs

4.2.1 Démouillage à partir d'une surgravure selon $\langle 110 \rangle$

La Fig. (4.5) montre qu'un recuit de 2 min à 900°C a occasionné un démouillage sur environ 350 nm, de façon reproductible à l'échelle de toute la plaque sSOI. La longueur sur laquelle le film a démouillé pendant ces deux minutes étant identique à celle sur laquelle les films non contraints démouillent pendant la même durée (Chap. 2), la vitesse de démouillage des films contraints est donc similaire à celle des films non contraints. Cette constatation expérimentale confirme que le démouillage est piloté par la ligne triple dont l'équilibre ne dépend pas de la contrainte comme nous le montrerons au Chap. 6.

D'un point de vue purement phénoménologique le démouillage des films contraints est identique à celui des films non contraints : un bourrelet de matière suivi d'un creux se forme. Deux différences sont cependant notables : (i) alors que pour les systèmes non contraints le démouillage semble s'initier localement sur des inhomogénéités au niveau de la surgravure (Figs. 2.6 et 2.9), pour les systèmes contraints le démouillage ne semble pas s'initier sur un défaut mais de façon continue sur toute la longueur de la surgravure. (ii) La seconde différence réside dans le fait que contrairement aux substrats non contraints, le creux qui suit le bourrelet est très marqué. Ces deux différences peuvent être imputées au rôle déstabilisant de la contrainte.

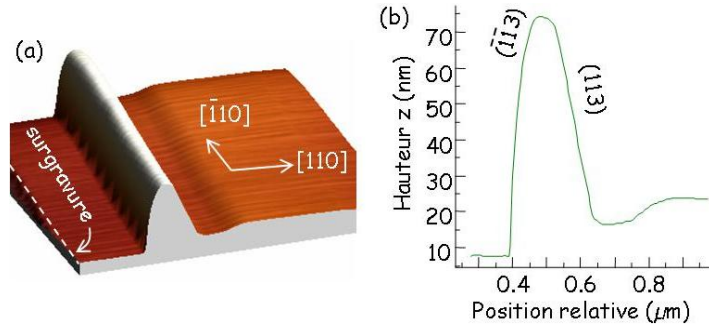


FIG. 4.5 – (a) Image AFM de 1,5-1,5 μm^2 du bord d'un film de sSOI de 15 nm démouillant son support à la suite d'un recuit de 2 min à 900°C. (b) Profil suivant $[110]$, tiré de l'image (a).

4.2.2 Démouillage à partir des coins

La Fig. (4.6) montre le début de formation d'un agglomérat à partir d'un coin d'un motif dont les bords ont démouillé sur environ 350 nm. Le démouillage est illustré à un stade plus avancé sur la Fig. (4.7). Par interactions entre les bords, les fronts de matière ne sont plus strictement parallèles à la surgravure bien que le front de démouillage reste principalement orienté selon les directions $\langle 110 \rangle$. De plus, comme sur les profils de surfaces de films non contraints (Fig. 2.9), nous observons du microfacettage sur les flancs des bourrelets (Fig. 4.7.d et 4.7.f).

4.2.3 Démouillage à partir des bords $\langle 100 \rangle$

Comme pour le démouillage de films non contraints, les fronts de démouillage à partir des bords $\langle 100 \rangle$ ne sont pas parallèles à la surgravure mais suivant les directions $\langle 110 \rangle$ (Fig. 4.8) et il se forme aussi des « langues » de matière qui perlent (Fig. 2.10). La double tranchée à la

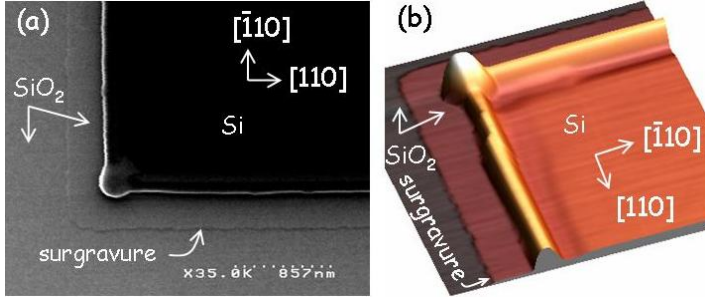


FIG. 4.6 – Images MEB (a) et AFM de $2,5 \cdot 2,5 \mu\text{m}^2$ (b) d'un coin de motif d'un film de sSOI de 15 nm démouillant son support à la suite d'un recuit de 2 min à 900°C .

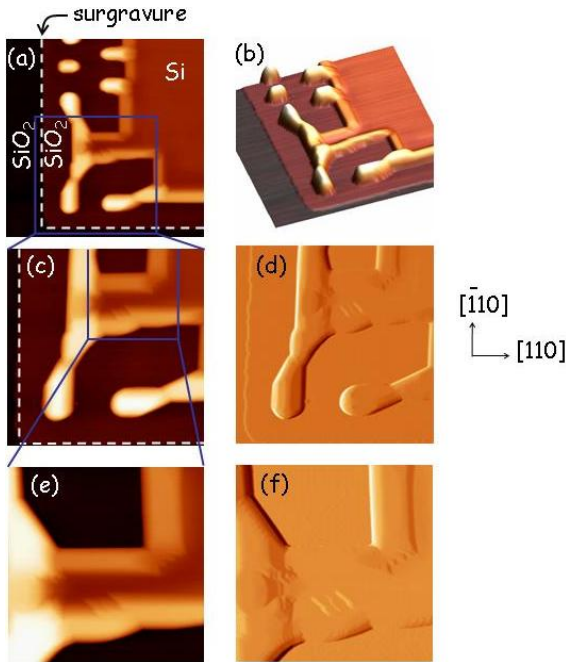


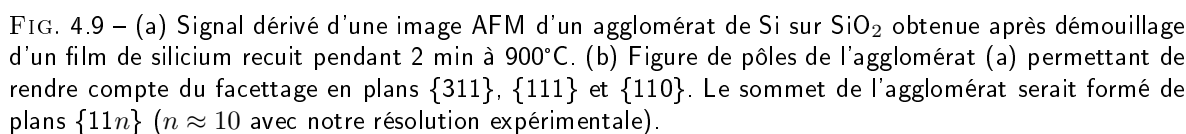
FIG. 4.7 – Images AFM d'un coin de motif d'un film de sSOI de 15 nm démouillant son support à la suite d'un recuit de 2 min à 900°C . (a) : $2,5 \cdot 2,5 \mu\text{m}^2$, (b) : vue 3D de l'image (a), (c) : $1,5 \cdot 1,5 \mu\text{m}^2$, (d) : signal dérivé de l'image (c), (e) : $0,8 \cdot 0,8 \mu\text{m}^2$, (f) : signal dérivé de l'image (e).

surface du substrat d'oxyde, générée par le perlage, est visible sur les images AFM en signaux dérivés (Fig. 4.8.d).

4.2.4 Facettage

Au cours des sections précédentes, nous avons vu que les profils en cours de démouillage de films contraints sont facettés par les même plans denses de la famille $\{311\}$ que pour les films non contraints. L'analyse de la figure de pôles⁵ d'un agglomérat détaché est, elle aussi, similaire : elle illustre la présence des familles de plans $\{311\}$, $\{111\}$, $\{110\}$ (Fig. 4.9) et la décomposition du plan moyen $\{001\}$ en plans $\{11n\}$ (où $n = 10$ avec notre résolution expérimentale) (Fig. 4.9), ainsi que le microfacettage en plan $\{311\}$ et $\{11n\}$ (Fig. 4.7.e et 4.7.f). Ces points communs laissent à penser que les énergies de surface sont faiblement impactées par la contrainte.

⁵Voir l'Annexe D pour les détails sur les méthodes d'obtention des figures de pôles.



Conclusion

En conclusion, nous montrons que le démouillage de films contraints suit approximativement le même schéma que le démouillage de films non contraints. En particulier, le démouillage développe des bourrelets suivant $\langle 110 \rangle$, que la surgravure soit orientée suivant $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$, le facettage par les mêmes plans cristallins $\{311\}$, $\{111\}$, $\{110\}$ et $\{11n\}$ est observé et les directions de chapelets de gouttes $\langle 510 \rangle$ sont privilégiées. De plus, la vitesse de démouillage est similaire au cas non contraint. Des différences sont néanmoins notables : (i) les films contraints seraient moins ancrés sur les bords ce qui faciliterait l'initiation du démouillage, (ii) le développement des creux prononcés serait assisté par l'élasticité. Nous allons maintenant présenter nos travaux numériques concernant la prise en compte de l'élasticité et de la capillarité conjuguée.

Chapitre 5

Simulation de l’instabilité des films infinis contraints

Introduction

Bien que les instabilités spécifiques d’Asaro–Tiller–Grinfeld [2,3] n’aient pas été observées sur des systèmes de type sSOI (Chap. 4), la prise en compte de la contrainte est nécessaire pour simuler la diffusion de surface de matériaux déformés. Le champ d’application du travail de simulation est plus général que celui des expériences sur le système sSOI. Avant de simuler le démouillage de films contraints, nous avons voulu étudier les instabilités des films minces infinis contraints. Nous commencerons par préciser de quelle manière le modèle est étendu pour prendre en compte les contraintes élastiques. Puis, nous détaillerons les modifications du modèle mathématique que cela implique. Les implémentations de ce modèle dans MOVEFILM seront validées en nous comparant aux calculs analytiques en régime linéaire pour le cas du système silicium sur son oxyde SiO₂. Pour ce même système nous détaillerons ensuite les résultats obtenus en régime non-linéaire en nous focalisant sur la génération d’instabilités à partir d’une perturbation assimilée à une accréction locale de matière. Le comportement du film sera décrit en fonction des paramètres que sont l’épaisseur du film, la déformation biaxiale initiale qui lui est imposée par le substrat et la rigidité du substrat.¹

5.1 Modèle physique

Au chapitre 3, nous avons vu que la diffusion de surface pouvait être abordée à l’aide du gradient de potentiel de diffusion de surface μ qui est par définition la variation de l’énergie libre de Gibbs \mathcal{G} par rapport à une variation d’atomes à la surface N , à température T et déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$ constantes (Éq. 3.1) :

$$\mu = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N} \right)_{T, \underline{\underline{\varepsilon}}} \quad (5.1)$$

Dans ce chapitre, la notion de potentiel est généralisée pour tenir compte de la contribution élastique, en plus de la contribution capillaire. Nous avons vu au Chap. 1, que suivant notre

¹L’essentiel de ce chapitre est contenu dans les articles [51] et [52].

transformation thermodynamique, l'énergie libre de Gibbs peut s'écrire :

$$\mathcal{G} = \int_S \gamma dS + \int_V \omega dV, \quad (5.2)$$

où γ est l'énergie de surface et ω est la densité volumique d'énergie élastique calculée à partir du tenseur de déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$ et du tenseur des rigidités volumiques $\underline{\underline{C_v}}$ selon (Chap. 1) :

$$\omega = \frac{1}{2} \underline{\underline{\varepsilon}}^t : \underline{\underline{C_v}} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (5.3)$$

Les flux de matière sont calculés de manière similaire au cas non contraint (Chap. 3), tandis que la quantité de déplacement des points tient compte des variations locales du volume atomique. Le potentiel de diffusion nécessite également d'être reformulé, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

5.2 Modèle mathématique

5.2.1 Expression discrète du potentiel de diffusion

La méthode mise en œuvre pour formuler le potentiel de diffusion en tous points M_i de la surface est similaire à celle développée au Chap. 3. Elle est basée sur un processus imaginaire d'accrétion d'une quantité δN_i de matière entre les points M_{i-1} et M_{i+1} , conduisant au déplacement $\delta \eta_i$ du point M_i perpendiculairement au segment (M_{i-1}, M_{i+1}) ; les points M_{i-1} et M_{i+1} restant quant à eux inchangés au cours de ce processus.² Le potentiel en M_i s'écrit alors :

$$\mu_i = \lim_{\delta \eta_i \rightarrow 0} \left(\frac{\delta \mathcal{G}_i(\delta \eta_i)}{\delta N_i(\delta \eta_i)} \right), \quad (5.4)$$

Précisons qu'en plus de rajouter le terme relatif à la contrainte, la seconde différence avec le cas non contraint est qu'ici le volume atomique Ω est dépendant de la déformation :³

$$\Omega = \Omega^0 (1 + \text{Tr} [\underline{\underline{\varepsilon}}]), \quad (5.5)$$

où Ω^0 est l'état de référence du volume atomique non déformé et $\text{Tr} [\underline{\underline{\varepsilon}}]$ est la trace du tenseur de déformations. La prise en compte de l'influence de la contrainte sur le volume atomique a entre autre pour conséquence de modifier la contribution capillaire, modification généralement négligée dans la littérature [4].⁴ Pour fournir une formulation analytique du potentiel de diffusion nous avons besoin de faire une hypothèse sur la façon dont la matière est déposée lors du processus imaginaire d'accrétion de matière : nous faisons l'hypothèse que cette accrétion se fait en accord de maille avec la matière sur laquelle se dépôt se produit. Nous appelons cette hypothèse « hypothèse d'homoépitaxie ». En considérant les notations de la Fig. (5.1), cette

²De façon exact, il faudrait prendre en compte le fait que la courbe iso-matière passant par M_i n'est plus parallèle à la droite (M_{i-1}, M_{i+1}) . Cet effet d'ordre deux est négligé et est discuté en (§ A.2).

³Cet effet est d'ordre un.

⁴Cette modification du volume atomique par la contrainte est également prise en compte dans le déplacement des points.

hypothèse nous conduit aux formulations suivantes des contributions capillaires et élastiques du potentiel de diffusion :⁵

$$\mu_{cap,i} = \frac{2\Omega_i}{b_{g,i} + b_{d,i}} (\gamma_{i-1} \sin \theta_{i-1} - \gamma_i \sin \theta_i + \gamma'_{i-1} \cos \theta_{i-1} - \gamma'_i \cos \theta_i) \quad (5.6)$$

$$\mu_{el,i} = \frac{2\Omega_i}{b_{g,i} + b_{d,i}} [b_{g,i}(\omega_{i-1} + 2\omega_i) + b_{d,i}(\omega_{i+1} + 2\omega_i)], \quad (5.7)$$

où le volume atomique Ω_i défini au point M_i à l'(Annexe A) prend la forme :

$$\Omega_i = \Omega^0(b_{g,i} + b_{d,i}) \left\{ b_{g,i} \left(1 - \frac{\text{Tr}[\underline{\varepsilon}_{i-1}]}{3} - \frac{2\text{Tr}[\underline{\varepsilon}_i]}{3} \right) + b_{d,i} \left(1 - \frac{\text{Tr}[\underline{\varepsilon}_{i+1}]}{3} - \frac{2\text{Tr}[\underline{\varepsilon}_i]}{3} \right) \right\}^{-1} \quad (5.8)$$

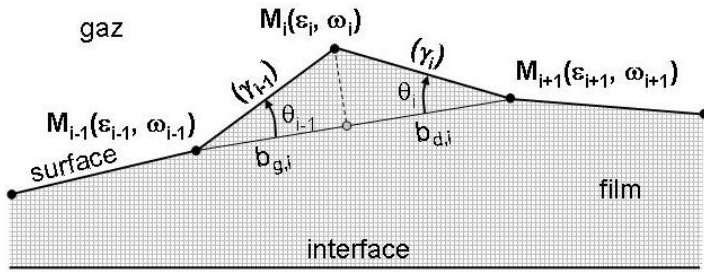


FIG. 5.1 – Schéma pour le calcul du potentiel au point M_i selon les Éqs (5.6) et (5.7). $b_{g,i}$ (respectivement $b_{d,i}$) est la distance entre le point de gauche M_{i-1} (resp. de droite M_{i+1}) et la projection orthogonale du point M_i sur la droite (M_{i-1}, M_{i+1}) . $\theta_{g,i}$ et $\theta_{d,i}$ sont respectivement les angles entre $\overrightarrow{M_{i-1}M_{i+1}}$ et $\overrightarrow{M_{i-1}M_i}$ et entre $\overrightarrow{M_{i+1}M_{i-1}}$ et $\overrightarrow{M_{i+1}M_i}$. Les énergies de surface γ_i sont associées aux segments $[M_i, M_{i+1}]$ tandis que les états élastiques $(\omega_i, \underline{\varepsilon}_i)$ sont calculés sur les points M_i .

5.2.2 Mise en oeuvre dans MOVEFILM

L'évolution du film 2D est décrite par une surface 1D, sur laquelle sont calculées les valeurs des potentiels, flux et incréments de matière. Néanmoins, pour résoudre le problème mécanique et calculer les densités volumiques d'énergie élastiques ω_i et les déformations ε_i , nous ne pouvons plus nous contenter de la surface 1D et devons modéliser la structure 2D complète. Comme illustré sur la Fig. (5.2), notre stratégie consiste au sein d'un pas de temps à calculer les déplacements des points de la surface sous MOVEFILM puis à résoudre le problème mécanique avec cette nouvelle topologie de la surface. La résolution du problème mécanique se fait par la technique des éléments finis sous le logiciel Cast3M développé au sein du CEA [53]. Au sein d'un pas de temps, MOVEFILM exporte donc les coordonnées des points de la surface vers Cast3M qui, après résolution du problème élastique associé, renvoie les densités d'énergie élastique ω_i ainsi que les traces des états de déformations $\text{Tr}[\underline{\varepsilon}_i]$ calculées en chaque point M_i de la surface.

⁵Voir l'Annexe A pour les détails de calcul.

Étant donné que le problème mécanique résolu par Cast3M nécessite la résolution d'un problème 2D alors que MOVEFILM ne traite qu'un problème unidimensionnel, nous comprenons que chaque itération sous Cast3M soit beaucoup plus coûteuse en temps CPU qu'une itération sous MOVEFILM. Nous nous sommes donc fixés un critère de rafraîchissement des champs des grandeurs élastiques, basé sur une valeur critique d'un paramètre de distorsion des triangles (M_{i-1}, M_i, M_{i+1}) combinant l'étirement horizontal et vertical de ces triangles.⁶ Les champs des grandeurs élastiques ω_i et $\text{Tr}[\underline{\varepsilon}_i]$ ne sont effectivement rafraîchis que lorsque cette valeur critique est dépassée en au moins un point M_i de la surface. Ce seuil a été déterminé de manière à diminuer le temps de calcul machine tout en conservant une convergence numérique satisfaisante. Nous gagnons ainsi un facteur 10^3 à 10^4 sur les temps de calcul.

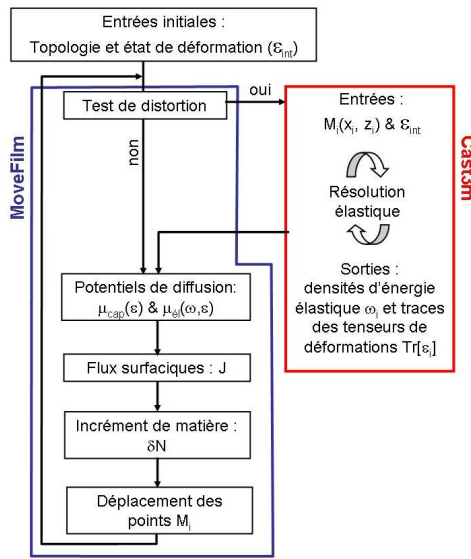


FIG. 5.2 – Schéma de l'algorithme mis en place pour la simulation de l'évolution de films contraints.

5.2.3 Résolution du problème mécanique par Cast3M

De façon générale, trois éléments sont nécessaires à la résolution du problème mécanique : la construction du maillage, les conditions aux limites et enfin les constantes matériaux et lois de comportement.

(i) Construction du maillage

À partir des coordonnées des points de la surface transférées par MOVEFILM, Cast3M construit un maillage 2D du film. Cette partie a demandé la mise en place de méthodes de maillage particulières étant donné que les systèmes modélisés comportent une dimension

⁶De façon grossière, le critère de distorsion est dépassé lorsque la variation des longueurs l_i (distance entre les points M_{i-1} et M_i) ou l_{i+1} (distance entre les points M_i et M_{i+1}) suivant x ou y est supérieure à une distance renseignée par l'utilisateur. De façon exacte, les variations des quantités $\frac{\|\vec{M}_{i-1}, M_{i+1} \cdot \vec{M}_{i-1}, M_i\|}{\|\vec{M}_{i-1}, M_{i+1}\|}$ et $\frac{\|\vec{M}_{i-1}, M_{i+1} \cdot \vec{M}_{i-1}, M_i\|}{\|\vec{M}_{i-1}, M_{i+1}\|}$ ne doivent pas dépasser un premier pourcentage (typiquement de 10%) et les variations des quantités $\frac{\|\vec{M}_{i-1}, M_{i+1} \wedge \vec{M}_{i-1}, M_i\|}{\|\vec{M}_{i-1}, M_{i+1}\|}$ et $\frac{\|\vec{M}_{i-1}, M_{i+1} \wedge \vec{M}_{i-1}, M_i\|}{\|\vec{M}_{i-1}, M_{i+1}\|}$ ne doivent pas en dépasser un second (typiquement de 1 %).

d'épaisseur beaucoup plus importante que la dimension de largeur, alors que les codes de résolutions mécaniques requièrent une distorsion réduite des éléments finis. De plus, il a fallu trouver des méthodes automatiques de construction de maillage, valides quel que soit le stade d'avancement des instabilités de surface, avec un maillage nécessairement fin dans les zones de forte densité d'énergie élastique. La méthode mise en place la plus adaptée est la suivante. MOVEFILM assure que le maillage de surface soit fin dans les zones de contraintes élevées, tandis que le maillage 2D construit par Cast3M est fin dans les creux au niveau de la surface et relâché au niveau des bosses et dans l'épaisseur du film.

(ii) Conditions aux limites

Pour résoudre le problème mécanique, le chargement est appliqué par des déplacements imposés aux limites de la boîte de simulation. Deux cas correspondant à des rigidités finies ou infinies ont été étudiés.

Pour simuler un substrat de rigidité finie, il aurait théoriquement fallu que le substrat soit d'épaisseur infinie. En pratique, un substrat dix fois plus épais que le film a été simulé.⁷ Les conditions aux limites avec un substrat de rigidité finie sont les suivantes. (i) Aucune condition aux limites n'est imposée à la surface du film, ce qui revient à une condition de surface libre. (ii) Le long de l'interface inférieure du substrat, parallèle à (O, x) , des conditions mixtes sont imposées : le déplacement $U_z^{interface}$ selon (O, z) , prend une valeur nulle (type Dirichlet) alors que le déplacement parallèle à l'interface est imposé selon $U_x^{interface} = \varepsilon_{int} x$ ce qui correspond à une condition de type Neumann puisque nous imposons la valeur du gradient du déplacement c'est-à-dire la déformation à l'interface ε_{int} . (iii) Sur les bords verticaux nous imposons des conditions de type Dirichlet en imposant un déplacement perpendiculaire à ces bords égal à $U_z^{bord} = \varepsilon_{int} x_{bord}$. Le déplacement colinéaire U_z^{bord} au bord est laissé libre et nous avons ainsi affaire à une condition globale sur chacun des bords de type encastré glissant. De la sorte, le substrat présente initialement une déformation biaxiale ε_{int} répercutée sur l'interface entre le substrat et le film. Cette déformation est amenée à être modifiée au cours de la simulation selon les interactions mécaniques avec le film.

Dans le cas d'un substrat infiniment rigide, c'est-à-dire de module de Young infini, le modèle est simplifié. En effet, la déformation biaxiale ε_{int} est constante dans tout le substrat et invariante dans le temps (indépendante de l'état du film). Le substrat n'a alors pas besoin d'être simulé et la condition (ii) précédemment détaillée est reportée à l'interface entre le film et le substrat. La déformation biaxiale à l'interface film/substrat est alors constante tout au long de la simulation et est égale à ε_{int} . Les conditions (i) et (iii) ne sont quant à elles pas modifiées. Les conditions pour un substrat infiniment rigide sont illustrées sur la Fig. (5.3). La troisième direction est simulée par une condition de déformations planes.

(iii) Constantes matériaux et lois de comportement

Tant que la capillarité était la seule cause de la diffusion de surface (Chap. 3), les équations pouvaient être adimensionnalisées par un seul paramètre noté B (Éq. 3.9). En introduisant les effets de contraintes, il est nécessaire de dimensionner le poids de l'énergie élastique par rapport au travail capillaire. Le système est donc rendu dimensionnel par l'utilisation des constantes des matériaux que sont un module de Young Y_f et une énergie de surface γ du silicium valant

⁷La valeur de dix a été déterminée après plusieurs essais. Un compromis, entre un temps de calculs réduit et une précision suffisante, a dû être trouvé.

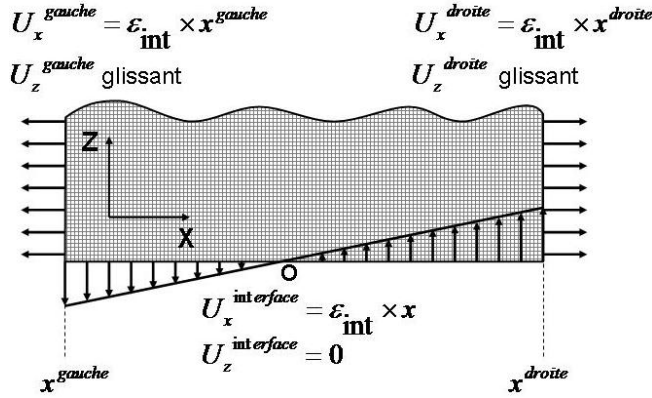


FIG. 5.3 – Schéma des conditions aux limites imposées sur les déplacements suivant x et z , à l'interface et sur les bords de la boîte de simulation.

respectivement 170 GPa et $1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ [54–56]. Nous travaillons, au sein de Cast3M, avec un système dimensionnel, tandis que l'échelle des temps est donnée par le coefficient B dont la valeur de $2 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$ a été évaluée par des expériences (Annexe E).⁸

Des lois de comportements linéaires classiques de la mécanique du solide ont été utilisées, avec un coefficient de Poisson du film de silicium ν_f de 0,28 [54].⁹

5.3 Validation du code

La validation du code numérique s'est faite par comparaison avec la théorie linéaire des faibles perturbations (SPT) développée par Spencer [4]. La validité de la formulation du potentiel de diffusion a été vérifiée par des analyses statiques, alors que des analyses dynamiques ont permis de valider l'intégralité des procédures numériques. Notre stratégie pour l'analyse statique a été de perturber la surface d'un film plan d'épaisseur h_0 par une sinusoïde de longueur d'onde λ de faible amplitude par rapport à λ et à h_0 tout en imposant au film une déformation ε_{int} . La stabilité de ce système a alors été déterminée en calculant le signe du taux de croissance ν de cette perturbation à partir d'une seule itération. Ce problème élastique de l'instabilité d'Asaro-Tiller-Grinfeld (ATG) [2,3], a été étudié par Spencer [4] dans le cas de films infinis d'épaisseurs finies sur un substrat. La Fig. (5.4) illustre la densité d'énergie élastique sur un tel système. Nous voyons que la densité d'énergie élastique est maximale dans les creux et minimale sur les sommets de la surface. En conséquence, la partie élastique du potentiel génère un flux des creux vers les sommets, ce qui a tendance à déstabiliser le film. Cette nature déstabilisante de l'élasticité est contrecarrée par la partie capillaire du potentiel qui a tendance à lisser la surface. La prépondérance de l'un ou l'autre des phénomènes détermine le domaine de stabilité du film.

Spencer [4] a calculé le taux de croissance ν , en fonction des paramètres h_0 , ε_{int} , λ et des constantes matériaux du film et du substrat. La Fig. (5.5) présente les variations typiques de ν en fonction de la longueur d'onde λ . Nous nous apercevons que ν est négatif en dessous d'une valeur critique λ_c (prépondérance de l'effet capillaire stabilisant) et positif au dessus (prépondérance de l'effet élastique déstabilisant). En conséquence, les perturbations de longueur

⁸Pour rester adimensionnel, il aurait fallu rajouter un paramètre, par exemple le rapport E_f/γ . Le poids respectif des travaux élastiques et capillaire serait déterminé par ce paramètre alors que la correspondance entre les échelles de temps et d'espace resterait déterminée par le paramètre B .

⁹Les coefficients de Young et de Poisson du substrat seront explicités à la section (§ 5.5.2).

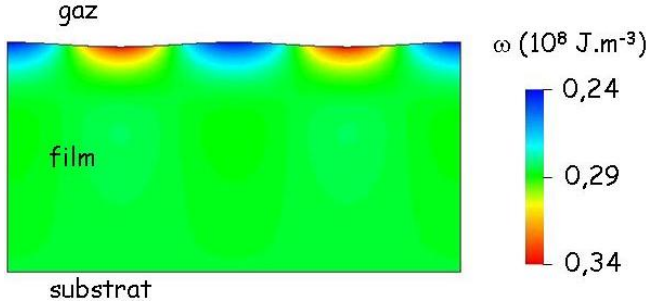


FIG. 5.4 – Densité d'énergie élastique ω dans un film d'épaisseur moyenne 10 nm, dont la surface est perturbée sinusoïdalement et où le substrat impose une déformation biaxiale de 1 % à l'interface. Les échelles d'espace ont été respectées.

d'onde λ inférieure à λ_c s'amenuisent dans le temps alors que celles pour lesquelles $\lambda > \lambda_c$ sont instables et croissent dans le temps. Notons la valeur particulière λ_m pour laquelle le taux de croissance ν est maximum. La valeur de ν correspondant à λ_m sera notée ν_m . Nous verrons que cette longueur d'onde est naturellement privilégiée par le système lors de son évolution à partir d'un état localement faiblement perturbé et ce sans que cette longueur d'onde soit initialement imposée au système.¹⁰

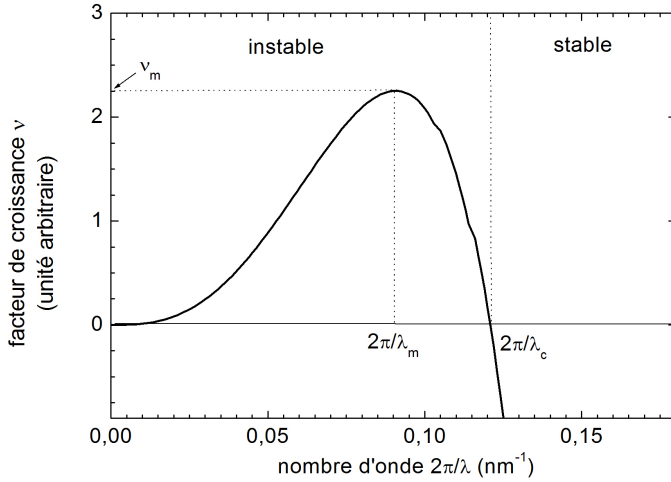


FIG. 5.5 – Taux de croissance ν d'une perturbation sinusoïdale de longueur d'onde λ , calculée par le théorème des faibles perturbations. ν est maximum pour λ_m et nul pour λ_c .

Sur la Fig. (5.6), nous comparons les valeurs numériques de λ_c issues de notre analyse statique (symboles) aux résultats analytiques obtenus par Spencer [4] (lignes continues) selon l'hypothèse des faibles perturbations (SPT). Cette figure met en évidence le fait qu'il existe une épaisseur critique h_c en deçà de laquelle, pour une déformation ε_{int} donnée, le film est inconditionnellement stable, quelle que soit la longueur d'onde de la perturbation. Cette épaisseur critique diminue lorsque la déformation ε_{int} augmente. Par exemple, un film de silicium déformé de 1 % présente une épaisseur critique $h_c = 6$ nm. Cette observation est d'un intérêt majeur pour les applications en microélectronique où les substrats contraints, par exemple des substrats sSOI, sont utilisés pour augmenter la mobilité des porteurs de charges. Soulignons que les domaines de stabilité des films contraints ne dépendent pas, selon la théorie SPT, du signe de la déformation.

¹⁰La valeur de λ privilégiée lors de la simulation sera notée λ_{nw} , alors que celle calculée par la théorie STP est notée λ_m . De façon similaire, la valeur de ν privilégiée lors de la simulation sera notée ν_{nw} , alors que celle calculée par la théorie STP est notée ν_m .

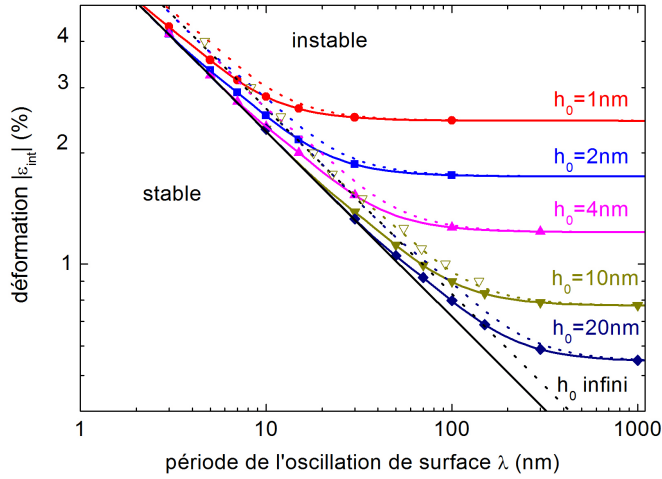


FIG. 5.6 – Traits pleins (théorie SPT) et symboles pleins (simulations) : limites des domaines de stabilité d'un film fin de silicium sur un substrat infiniment rigide, en fonction de l'épaisseur de film h_0 , de la longueur d'onde λ et de la valeur absolue de la déformation biaxiale $|\varepsilon_{int}|$. Traits pointillés et symboles creux : longueurs d'ondes privilégiées λ_m (traits) et λ_{nw} (symboles) obtenues à partir d'une analyse dynamique. Les symboles proviennent de nos simulations tandis que les traits viennent du modèle de Spencer.

Sur la Fig. (5.6) figurent aussi les valeurs des longueurs d'ondes λ_{nw} naturellement sélectionnées par le système, à comparer aux valeurs λ_m calculées par Spencer et qui correspondent aux longueurs d'onde présentant le taux de croissance le plus élevé. Ces valeurs sont issues de l'analyse dynamique qui sera détaillée à la section 5.4.

Les résultats de nos simulations, tant en régime statique que dynamique, sont en très bon accord avec la théorie SPT, ce qui valide notre implémentation numérique et nous permet d'élargir notre étude à la dynamique de l'évolution morphologique de films minces en régime non linéaire.

5.4 Dynamique d'évolution d'une perturbation locale

5.4.1 Méthode d'investigation

Il apparaît important de déterminer la longueur d'onde spontanément développée par un film mince contraint soumis à une perturbation. En imposant une perturbation sinusoïdale de longueur d'onde quelconque, les conditions aux limites imposées sur les bords du domaine, qu'elles soient de type Dirichlet ou Neumann, influent sur la réponse du système. Pour nous affranchir de cette influence, nous avons choisi d'étudier l'évolution d'une très faible perturbation locale assimilée à une accréation locale de matière. De façon concrète nous avons choisi de ne perturber la surface plane qu'au point central de la surface discrétisée en lui imposant une altitude $h_0 + \Delta h$ différente de l'ensemble des autres points, tous initialement à l'altitude h_0 . La valeur de Δh utilisée en pratique est typiquement de l'ordre de $10^{-3}h_0$. Au fur et à mesure que la perturbation croît latéralement, le domaine simulé est élargi pour s'affranchir des effets de bords. Le mode développé, notée λ_{nw} , n'est ainsi pas perturbé par les conditions aux limites tout en gardant un temps de calcul machine optimisé.

5.4.2 Résultats

Nous avons vu qu'un film d'une épaisseur h_0 donnée est stable pour des déformations faibles (Fig. 5.6). Nous allons maintenant développer la dynamique d'une perturbation sur un film dont la déformation imposée ε_{int} conduit à un comportement sortant du domaine linéaire

exploré précédemment. Nous distinguerons par la suite les déformations moyennes pour lesquelles une instabilité pseudo-périodique se développe avec des creux et des bosses symétriques par rapport à l'épaisseur moyenne du film, des déformations fortes pour lesquelles la symétrie précédente n'est plus vérifiée. Toutefois dans ces deux cas (moyenne et forte déformations) la phénoménologie est la même : la perturbation initiale décroît et la surface oscille de façon pseudo-périodique à partir de ce défaut. La pseudo-période augmente dans le temps jusqu'à sortir du domaine de stabilité et sélectionner une période notée λ_{nw} . L'évolution typique de la pseudo-période est illustrée sur la Fig. (5.7) dans le cas d'une déformation ε_{int} de 1 %. La longueur d'onde naturelle est sélectionnée en même temps que l'amplitude de la perturbation croît exponentiellement dans le temps.

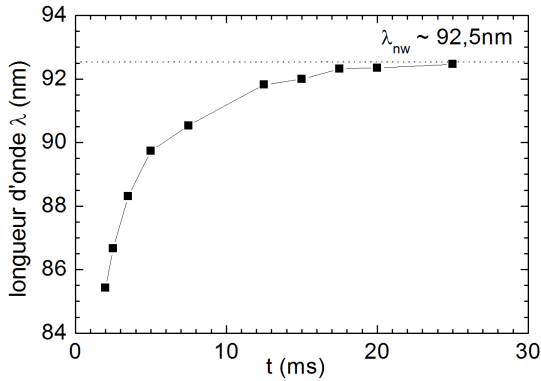


FIG. 5.7 – Longueur d'onde λ moyennée sur 4,5 périodes mesurée au cours du temps t , pour une épaisseur initiale de $h_0 = 10$ nm et une déformation biaxiale imposée à l'interface de $\varepsilon_{int} = 1$ %. La longueur d'onde développée se stabilise sur la longueur d'onde intrinsèque λ_{nw} .

5.4.3 Analyse aux déformations moyennes et notion d'épaisseur résiduelle

La Fig. (5.8.a) illustre le profil ondulé pour un film de 10 nm d'épaisseur et une déformation biaxiale à l'interface de 1 % (tension), sur un substrat infiniment rigide. Nous observons que le profil pseudo-sinusoïdal reste symétrique autour de l'épaisseur initiale. Comme nous pouvons le constater sur la Fig. (5.8.b), l'amplitude de l'instabilité $a(t) = (h_0 - z_{min}(t))/h_0$ (où z_{min} est le minimum en épaisseur du film) suit dans un premier temps une loi exponentielle : $a(t) = a_0 \exp(\nu t)$, où a_0 correspond à l'amplitude initiale juste avant la croissance exponentielle, et où ν est le taux de croissance. Cette première phase est prévue par la théorie SPT et est notée comme étant le régime I sur la Fig. (5.8.b). Toutefois, nous pouvons constater sur cette même figure que le taux de croissance ν que nous tirons de nos résultats numériques, dépend légèrement du signe de la déformation biaxiale imposée, ce qui n'est pas prédit par la théorie. Cette différence avec la théorie SPT peut être attribuée à la faible dépendance du volume atomique $\Omega = \Omega^0(1 + \text{Tr}[\underline{\underline{\varepsilon}}])$ en fonction de la perturbation ε_{int} . Une telle variation est négligée dans la théorie SPT [4]. Grilhe [57] attribue cette dissymétrie entre l'état de tension et de compression à l'effet de la tension de surface, ce qui n'est pas le cas dans nos travaux où la tension de surface est négligée (§ 1.3.3).

Au bout d'un certain temps (11 et 15 ms respectivement pour les deux cas illustrés sur la Fig. 5.8.b), l'amplitude de l'instabilité atteint une valeur maximale et l'instabilité ne se développe plus que latéralement avec une vitesse d'expansion latérale constante illustrée par les deux droites pointillées sur la Fig. (5.8.a). Dans ce second régime, noté II, nous dégagons une épaisseur résiduelle notée h_r (de 4 nm dans les deux cas illustrés sur la Fig. 5.8.b) qui

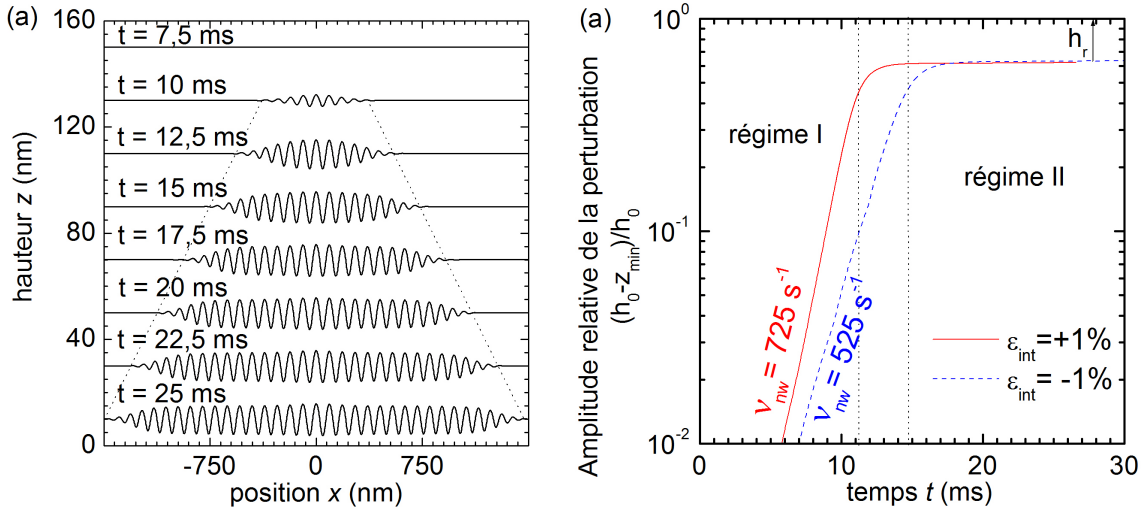


FIG. 5.8 – (a) Évolution du profil de la surface d'un film de 10 nm d'épaisseur pour une déformation biaxiale de 1 % sur un substrat infiniment rigide. Les profils ont été décalés en z pour plus de clarté. (b) Variation de l'amplitude relative de la perturbation en fonction du temps pour une déformation biaxiale interfaciale de $\varepsilon_{int} = \pm 1\%$. h_0 correspond à l'épaisseur initiale du film et $z_{min}(t)$ à l'épaisseur minimale du profil de surface de (a). Régime I : croissance exponentielle de la perturbation avec un taux de croissance ν_{nw} . Régime II : expansion latérale linéaire avec une épaisseur résiduelle h_r .

correspond à l'épaisseur résiduelle entre l'interface avec le substrat et la surface libre du film au niveau des creux de l'instabilité développée. Nous dégageons également une vitesse d'expansion latérale (de $75 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $\varepsilon_{int} = 1\%$ et de $40 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $\varepsilon_{int} = -1\%$, avec, dans les deux, cas $h_0 = 10 \text{ nm}$). De plus, la Fig. (5.8.b) montre que l'épaisseur résiduelle h_r ne dépend pas du signe de la déformation. Soulignons le fait qu'avec ce type de profil, quand h_r est faible, le film peut apparaître aggloméré par une analyse topologique (AFM) alors qu'une analyse chimique (par exemple une analyse SIMS) mettrait en évidence la subsistance d'un film continu de silicium à la surface du substrat, comme dans le cas d'une couche de mouillage.

En régime II, les maxima de la densité d'énergie élastique ne correspondent plus aux creux de la perturbation comme dans le cas des faibles perturbations, mais sont légèrement décalés. Ceci est dû à l'interaction entre la surface libre et l'interface entre le film et le substrat (où la déformation ε_{int} est imposée). Pour illustrer cet effet de décalage du maximum de la densité d'énergie élastique, nous avons fait des calculs statiques sur une demi-période d'une surface sinusoïdale pour plusieurs amplitudes a (Fig. 5.9). Nous observons que pour de fortes amplitudes, le potentiel élastique et le potentiel total au creux de la perturbation correspondent à des minima. En conséquence, un flux est généré pour combler le creux. Pour plus de précisions, les valeurs des potentiels (contributions capillaire, élastique et totale) au creux et au sommet de la perturbation sinusoïdale imposée, ont été reportées sur la Fig. (5.10). Nous y distinguons clairement que la contribution élastique du potentiel au creux passe par un maximum en fonction de l'amplitude a de la perturbation. Nous mettons donc en évidence une amplitude particulière de l'instabilité en deçà de laquelle le creux est le lieu d'un maximum de potentiel (d'où une amplification de l'instabilité) et au dessus de laquelle le lieu du maximum de potentiel n'est plus situé au niveau du creux du fait de la proximité du substrat rigide (d'où un remplissage du creux). À cette amplitude particulière sur laquelle la perturbation se

stabilise, correspond une épaisseur résiduelle h_r comme mis en évidence sur la Fig. (5.8).

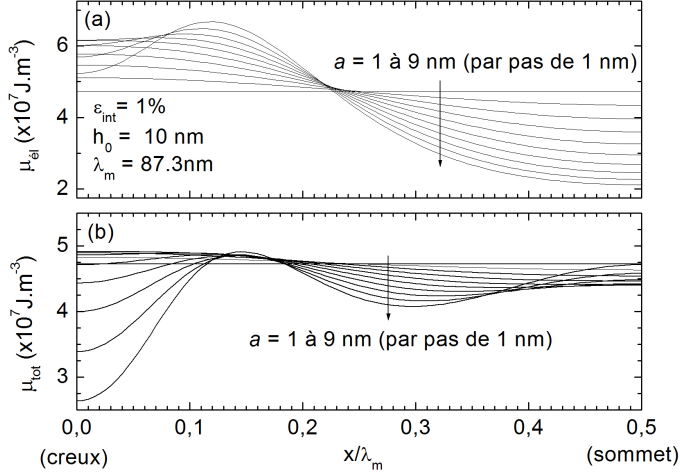


FIG. 5.9 – Potentiel élastique μ_{el} (a) et total μ_{tot} (b) en fonction de l'abscisse, pour une perturbation sinusoïdale imposée, d'amplitude a et de longueur d'onde $\lambda = \lambda_m = 87,3$ nm pour une épaisseur moyenne de $h_0 = 10$ nm et une déformation biaxiale imposée à l'interface de $\varepsilon_{int} = 1$ %.

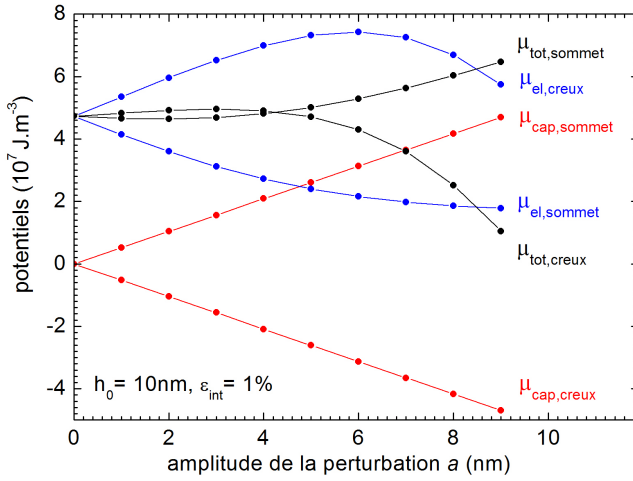


FIG. 5.10 – Potentiels élastiques ($\mu_{el,creux}$ et $\mu_{el,sommet}$), capillaires ($\mu_{cap,creux}$ et $\mu_{cap,sommet}$) et totaux ($\mu_{tot,creux}$ et $\mu_{tot,sommet}$), respectivement au niveau du creux et du sommet de la perturbation sinusoïdale imposée de longueur d'onde $\lambda = \lambda_m = 87,3$ nm en fonction son amplitude a , pour une épaisseur moyenne de $h_0 = 10$ nm et une déformation biaxiale imposée à l'interface de $\varepsilon_{int} = 1$ %.

Comme nous pouvons le voir sur la Fig. (5.11), pour un film de 10 nm d'épaisseur et une déformation de $\varepsilon_{int} = 1$ % (correspondant au cas de la Fig. (5.8.a) à $t = 15$ ms), la contribution capillaire du potentiel de diffusion compense exactement la contribution élastique, au centre de la perturbation. Le potentiel total est donc quasiment constant et est stabilisé à une valeur plus faible qu'à l'état initial. En conséquence, plus aucun flux n'est généré au centre de l'instabilité et le film présente un profil stable avec une épaisseur résiduelle h_r égale à 4 nm pour le cas d'un film de 10 nm d'épaisseur initiale soumis à une déformation biaxiale de 1 %. Nous mettons donc en évidence un état stable où la surface n'est pas plane.

Une fois le profil stabilisé sur l'épaisseur résiduelle h_r , nous avons calculé (sur une période où h_r est atteint) que les modifications de contraintes du système (relaxation aux sommets et concentration de contraintes aux creux) apportent une diminution d'énergie élastique de la structure 2D de 3,4 % par rapport à l'état initial.¹¹ Mais, étant donné que la longueur de la

¹¹ L'énergie élastique correspond au terme $\int_{S_{syst}} \omega dS$ où S_{syst} et ω sont respectivement la surface du système

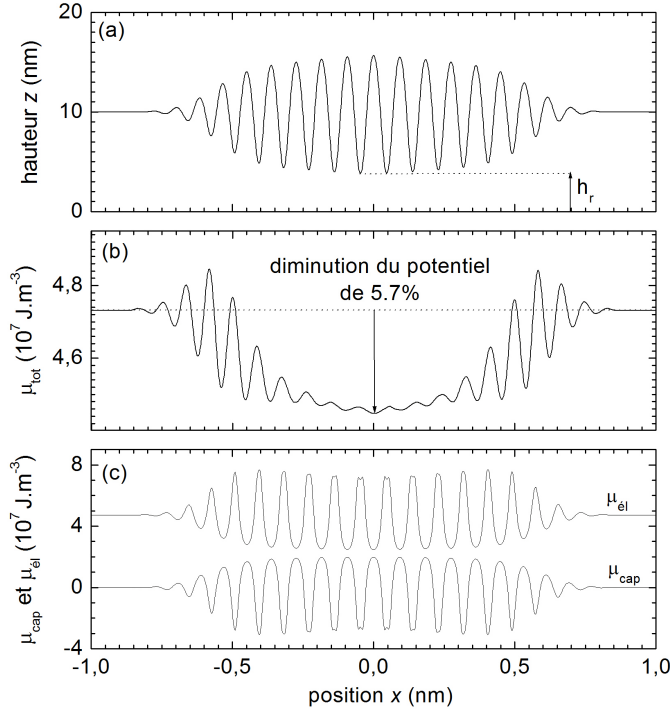


FIG. 5.11 – Profil de la surface (a), potentiel de diffusion total μ_{tot} (b) et contributions capillaire μ_{cap} et élastique μ_{el} du potentiel (c) à 15 ms pour une faible et locale perturbation initiale de la surface d'un film de silicium de 10 nm d'épaisseur avec une déformation biaxiale à l'interface de 1 % (tension).

surface libre augmente, la diminution totale d'énergie n'est que de 0,33 %.¹² Deux conclusions peuvent être tirées de ce constat : (i) la diminution d'énergie par relaxation élastique est fortement compensée par l'augmentation de l'énergie capillaire (à 90 % dans la cas présenté ici), c'est-à-dire l'augmentation de la longueur curviligne de la surface dans ce cas isotrope ; (ii) la diminution d'énergie par relaxation élastique (et *a fortiori* la diminution totale d'énergie) est relativement faible comparée à l'énergie emmagasinée dans le film.

Il est intéressant de préciser que la longueur d'onde naturelle λ_{nw} , bien que correspondant au mode ayant le taux de croissance ν le plus élevé, n'est pas nécessairement la plus favorable énergétiquement. Pour appuyer ce propos, nous avons imposé au système une perturbation de longueur d'onde λ_{pert} , en spécifiant des conditions de périodicité sur les bords du domaine pour maintenir numériquement cette longueur d'onde. Le système est alors laissé libre d'évoluer par diffusion de surface jusqu'à son état d'équilibre. Dans cet état d'équilibre, nous avons calculé l'énergie globale $E_{tot,stab}$ du système en fonction de λ_{pert} . Comme l'illustre la Fig. (5.12), $E_{tot,stab}$ décroît quasi-linéairement quand λ_{pert} augmente jusqu'à une longueur d'onde supérieure à λ_{nw} correspondant à la longueur d'onde pour laquelle le film se fragmente totalement ($h_r = 0$). De cette analyse nous concluons que l'état de plus faible énergie n'est pas le système développant λ_{nw} ($\equiv \lambda_m$) mais l'état totalement fragmenté du film pour lequel $h_r = 0$. Toutefois, l'évolution dynamique du système libre (non contraint par des conditions de périodicité sur les bords du domaine) ne permet pas d'atteindre cet état puisque la longueur d'onde présentant la plus forte vitesse de croissance se développe au détriment de la longueur

et la densité d'énergie élastique.

¹²L'énergie totale comprend l'énergie élastique de la structure 2D $\int_{S_{yst}} \omega dS$ ainsi que l'énergie de la surface $\int_{\ell_{yst}} \gamma d\ell$ où ℓ_{yst} et γ sont respectivement la longueur du système et l'énergie de la surface.

d'onde conduisant à la plus faible énergie du système.

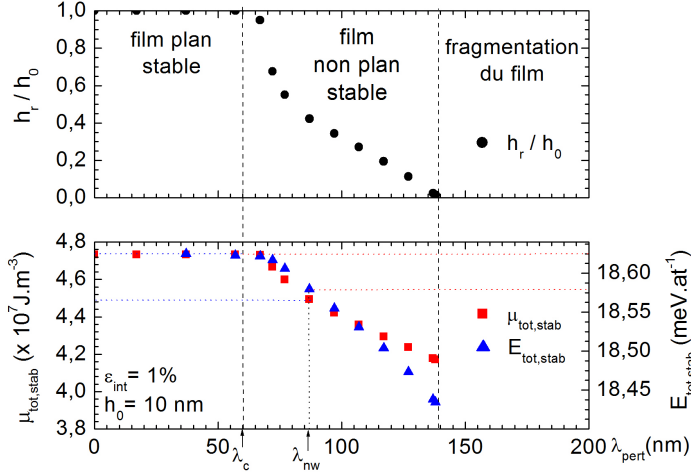


FIG. 5.12 – Épaisseur résiduelle relative h_r/h_0 , potentiel total de la surface stabilisée $\mu_{tot,stab}$ et énergie totale d'une demi-période du film $E_{tot,stab}$ en fonction de la période imposée λ_{pert} de la perturbation. La perturbation initiale imposée est simulée jusqu'à stabilisation vers l'état d'équilibre qui peut être une surface plane ($h_r = h_0$), une surface perturbée ($0 < h_r < h_0$), ou la fragmentation du film ($h_r = 0$), en fonction de la période λ_{pert} de la perturbation.

5.4.4 Influence de la déformation

La Fig. (5.13.a) montre l'évolution du profil de la surface pour un film d'épaisseur initiale $h_0 = 10 \text{ nm}$ comme à la section précédente mais avec cette fois une déformation biaxiale imposée à l'interface de $\varepsilon_{int} = 2 \%$. On s'aperçoit que les profils sont très rapidement asymétriques par rapport à l'épaisseur initiale et présentent des minima profonds et très anguleux. Les déformations au fond des sillons atteignent alors 4 à 5 %, les densités d'énergies sont alors très importantes, comme nous pouvons le voir sur la Fig. (5.14) où nous illustrons le fait que les densités d'énergie élastique sont très élevées dans les creux les plus profonds. Dans ce cas, le régime de croissance exponentielle de l'amplitude (régime I) laisse place au régime de croissance sur-exponentielle indexé « III » sur la Fig. (5.13.b).

Ce type de profil engendre des problèmes numériques délicats. En effet, les fonds des sillons subissant les plus grands mouvements de matière doivent être maillés de plus en plus finement au fur et à mesure que la courbure et la densité d'énergie augmentent. La gestion du maillage sous Cast3M devient alors cruciale pour que le temps de calcul reste acceptable. Il nous faut souligner ici que les valeurs des déformations atteintes peuvent remettre en cause l'utilisation d'un modèle élastique linéaire. En effet, ces lieux de fortes déformations et donc de concentration de contraintes peuvent être des lieux de rupture et donc relever de la mécanique de la rupture, ou être le lieu d'émission de dislocations. Dans la suite, nous conserverons néanmoins le modèle élastique linéaire pour explorer une large gamme de déformations.

Nous avons comparé, dans une large gamme de déformations imposées à l'interface, la longueur d'onde naturelle développée par le système (λ_{nw}) à la valeur théorique prévue par la théorie SPT (λ_m). Comme illustré sur la Fig. (5.15.a), ces deux valeurs sont en très bon accord et les taux de croissance des instabilités simulées (ν_{nw}) sont eux-mêmes en bon accord avec la théorie SPT (ν_m). ν_{nw} suit une loi puissance en fonction de ε_{int} avec un exposant proche de 8 pour les déformations élevées, en accord avec la théorie SPT (Fig. 5.15.b).

Toutefois, aux faibles déformations, lorsque la déformation imposée est proche de la valeur critique ε_c en deçà de laquelle le film est stable, ν_{nw} s'écarte sensiblement de la valeur théorique. Quand ε_{int} diminue pour atteindre la valeur critique ε_c , ν chute vers une valeur nulle

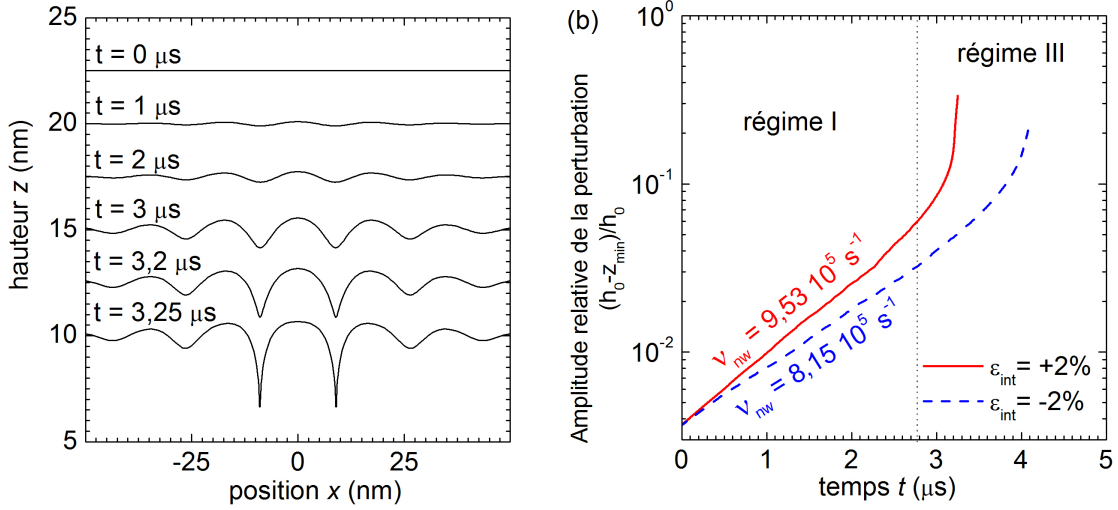


FIG. 5.13 – (a) Évolution du profil de la surface d'un film de 10 nm d'épaisseur pour une déformation biaxiale de 2 % sur un substrat infiniment rigide. Les profils ont été décalés en z pour plus de clarté. (b) Variation de l'amplitude relative de la perturbation en fonction du temps pour une déformation biaxiale interfaciale de $\epsilon_{int} = \pm 2\%$. h_0 correspond à l'épaisseur initiale du film et $z_{min}(t)$ à l'épaisseur minimale du profil de surface de (a). Régime I : croissance exponentielle de la perturbation avec un taux de croissance ν_{nw} . Régime III : croissance sur-exponentielle.

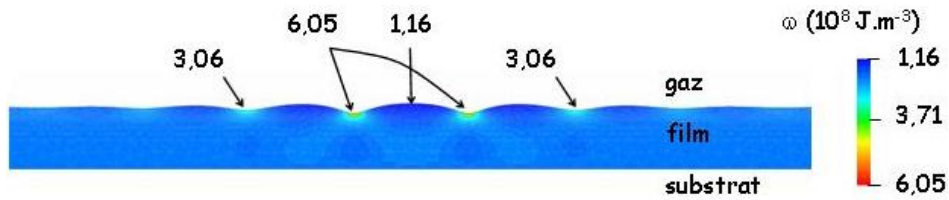


FIG. 5.14 – Densité d'énergie élastique ω dans un film d'épaisseur initiale 10 nm, dont la surface a initialement été perturbée localement et faiblement au centre du motif et où le substrat impose une déformation biaxiale de 2 % à l'interface. Les énergies des creux et bosses principaux sont indiquées.

(Fig. 5.15.b). Pour $\varepsilon_{int} < \varepsilon_c$, ν devient négatif et la perturbation ne croît pas ; le film plan est donc stable. En s'approchant de la déformation critique ε_c , la vitesse d'expansion latérale reste du même ordre de grandeur, alors que la vitesse de croissance verticale diminue. Ainsi, pour des ε_{int} légèrement supérieures à ε_c , l'expansion latérale fige plus rapidement la longueur d'onde λ_{nw} qui peut être différente de λ_m . Comme une faible variation sur la longueur d'onde développée engendre une forte variation sur le taux de croissance, l'écart entre ν_{nw} de la perturbation simulée à partir de la faible perturbation locale et ν_m calculée par Spencer devient important quand ε_{int} approche ε_c .¹³

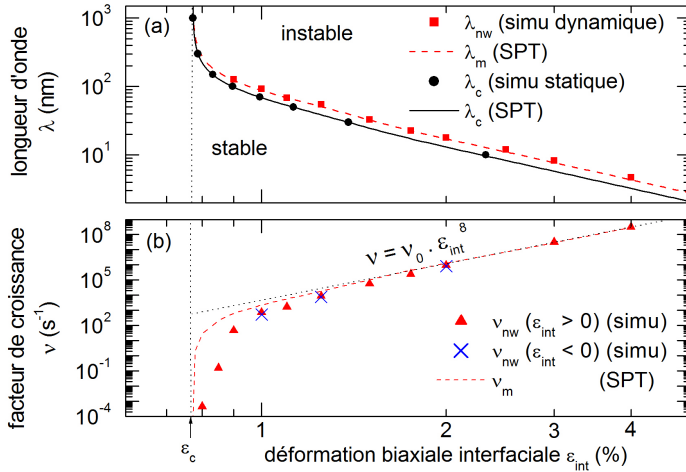


FIG. 5.15 – (a) Longueur d'onde spontanée λ_m développée à partir d'une surface initiale faiblement perturbée localement et (b) taux de croissance ν en fonction de la déformation biaxiale interfaciale imposée ε_{int} . λ_{nw} est comparée à la longueur d'onde de croissance la plus rapide λ_m et à la limite λ_c entre les domaines stables et instables (prédite par la théorie SPT [4] et simulée).

5.5 Influence de l'épaisseur du film et de la rigidité du substrat

Après avoir étudié les schémas dynamiques d'une perturbation locale, nous allons nous pencher sur les influences de l'épaisseur initiale h_0 du film et de la rigidité du substrat.

5.5.1 Influence de l'épaisseur initiale h_0 du film

La Fig. (5.16) montre, pour une déformation ε_{int} de 1 % et un substrat infiniment rigide, l'influence de l'épaisseur initiale h_0 du film sur (i) la longueur d'onde intrinsèque λ_{nw} , (ii) le taux de croissance ν_{nw} de développement de la perturbation et (iii) l'épaisseur résiduelle h_r . Nous observons que la longueur d'onde λ_{nw} sélectionnée par le système est proche de la longueur d'onde λ_m pour laquelle le taux de croissance est maximum (ν_m). L'écart maximum entre ces deux valeurs est de l'ordre de 9 %. De plus nous retrouvons bien un comportement asymptotique lorsque h_0 tend vers l'infini : dans ce cas le film peut être assimilé à un substrat semi-infini sans qu'il subisse l'influence du substrat et le taux de croissance tend vers une valeur asymptotique égale à 69,3 nm selon la théorie SPT pour un film dont la déformation à l'interface est de 1 %.

Des différences entre les taux de croissance calculés par la théorie SPT (ν_m) et obtenus par simulation (ν_{nw}) sont observées. Elles peuvent en partie être expliquées en remarquant que ν_{nw}

¹³Étant donné que ν_m est le maximum calculé du taux de croissance, la valeur de ν_{nw} est inévitablement plus faible que ν_m .

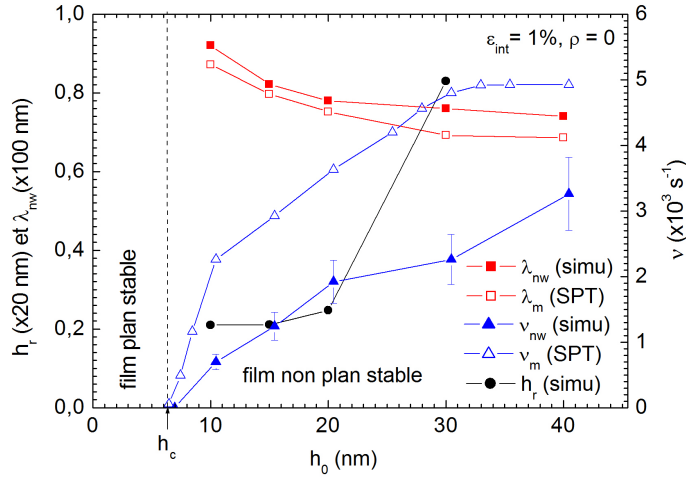


FIG. 5.16 – Influence de l'épaisseur initiale h_0 sur le taux de croissance ν_{nw} , la longueur d'onde naturelle λ_{nw} et l'épaisseur résiduelle h_r . λ_{nw} et ν_{nw} sont comparées aux valeurs données par la théorie de Spencer (λ_m et ν_m en symboles creux).

ne peut être extrait que dans le régime exponentiel (régime I), alors que la longueur d'onde λ_{nw} n'est toujours pas exactement sélectionnée.¹⁴ De plus, comme la vitesse de croissance d'un mode donné est très dépendante de sa longueur d'onde, la différence entre λ_{nw} et λ_m est suffisante pour générer un fort décalage de ν_{nw} par rapport à ν_m . Néanmoins, la tendance sur l'évolution de ν est identique dans les deux cas : ν augmente avec h_0 et atteint une valeur nulle pour l'épaisseur critique h_c , de sorte que la perturbation ne croît plus en dessous de h_r , le film devient donc stable. Quand h_0 tend vers l'infini, l'influence du substrat devient négligeable et ν_m atteint une valeur asymptotique. Enfin, h_r augmente avec l'épaisseur h_0 , ce qui montre que le substrat reste influent même pour $h_0 = 30$ nm.

5.5.2 Influence de la rigidité du substrat

Jusqu'à présent, le substrat était considéré comme infiniment rigide. Nous savons depuis Spencer [4], que la présence d'un substrat non infiniment rigide modifie la stabilité des films reposant sur ces substrats. La Fig. (5.17) montre comment un substrat de SiO₂ modifie les domaines de stabilité d'un film de Si, par rapport à un substrat infiniment rigide (Fig. 5.6). Nous nous apercevons que la notion d'épaisseur critique h_c , en dessous de laquelle le film de déformation donnée est inconditionnellement stable, n'existe plus. En d'autres termes, quelles que soient l'épaisseur et la déformation du film, il existe toujours une gamme de longueurs d'ondes instables.

Le paramètre mécanique important à considérer est la rigidité relative du film par rapport au substrat, définie par :

$$\rho = \frac{Y_f}{Y_s} \cdot \frac{1 + \nu_s}{1 + \nu_f} \quad (5.9)$$

où Y_f , Y_s , ν_f et ν_s sont respectivement les modules de Young et de Poisson du film (indice f) et du substrat (indice s). Tout en gardant les constantes matériaux du silicium pour le film, nous avons choisi de simuler le substrat avec le même coefficient de Poisson et de faire varier

¹⁴Pour s'en rendre compte, nous pouvons par exemple établir une correspondance entre l'étendue du régime I de la Fig. (5.8.b) et le temps de stabilisation de la longueur d'onde λ_{nw} sur la Fig. (5.7). λ_{nw} est sélectionnée vers 12 ms alors que le régime I prend fin.

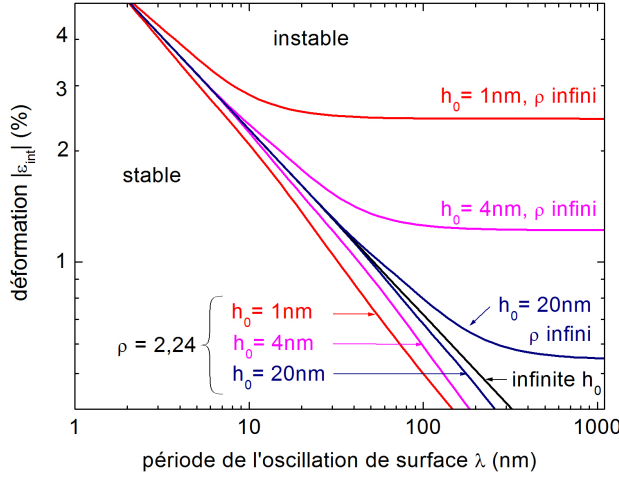


FIG. 5.17 – Domaines de stabilité d'un film fin de silicium sur SiO_2 . Les constantes matériaux du SiO_2 utilisées sont : $Y_s = 70$ GPa et $\nu_s = 0,18$, ce qui correspond à $\rho = 2,24$ (rigidité du Si par rapport au SiO_2). Pour comparaison, les courbes correspondant à une rigidité infinie du substrat provenant de la Fig. (5.6) ont été superposées. Les traits pointillés correspondant aux longueurs d'ondes privilégiées λ_m ne sont pas représentés par souci de lisibilité mais peuvent être imaginées par translation d'un facteur proche de $4/3$ vers les grandes longueurs d'ondes.

son module de Young (excepté pour la Fig. (5.17), où les constantes matériaux du substrat correspondent à celles du SiO_2). Les résultats seront donnés en fonction du coefficient de rigidité relative ρ .

Par la même méthode que précédemment, nous avons simulé le développement d'une perturbation assimilée à une accréation locale de matière. L'analyse des profils au cours du temps révèle que, pour la gamme de rigidités simulées (entre 0 et 4), une longueur d'onde intrinsèque λ_{nw} est favorisée, comme pour un substrat infiniment rigide ($\rho = 0$). λ_{nw} est très légèrement supérieure à la longueur d'onde λ_m (Fig. 5.18).

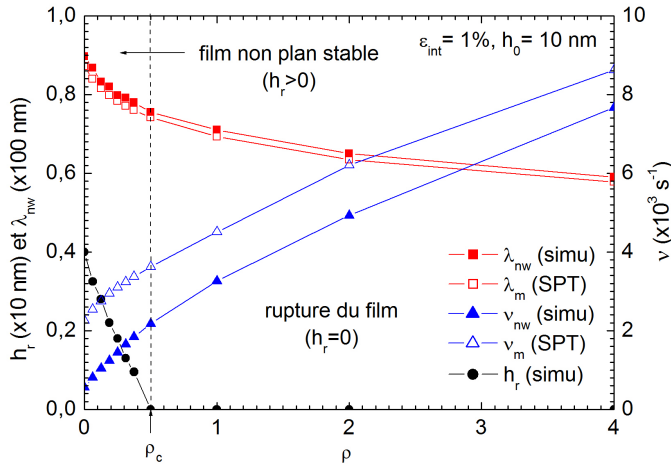


FIG. 5.18 – Influence de la rigidité relative ρ du film par rapport au substrat, sur le taux de croissance ν_{nw} , la longueur d'onde naturelle λ_{nw} et l'épaisseur résiduelle h_r . λ_{nw} et ν_{nw} sont comparés aux valeurs données par la théorie de Spencer (λ_m et ν_m en symboles creux).

L'amplitude de la perturbation peut ou non se stabiliser sur une épaisseur résiduelle h_r . En effet, h_r diminue par augmentation de ρ , jusqu'à devenir nulle pour une valeur critique de la rigidité relative, que nous noterons ρ_c (Fig. 5.18). La valeur de $\rho_c = 0,5$ a été déterminée pour une épaisseur initiale du film de $h_0 = 10$ nm, déformé initialement de 1 %. La Fig. (5.19) permet de se rendre compte de l'évolution du minimum en épaisseur z_{min} évoluant suivant un taux de croissance ν_{nw} (pente en échelle semi-logarithmique) et se stabilisant sur h_r pour

les faibles valeurs de ρ . Pour les valeurs élevées de ρ , le substrat n'est plus assez rigide pour empêcher l'instabilité de se développer jusqu'à l'interface entre le film et le substrat. Lorsque l'instabilité atteint l'interface, le film se fragmente et des agglomérats indépendants espacés de λ_{nw} se forment.

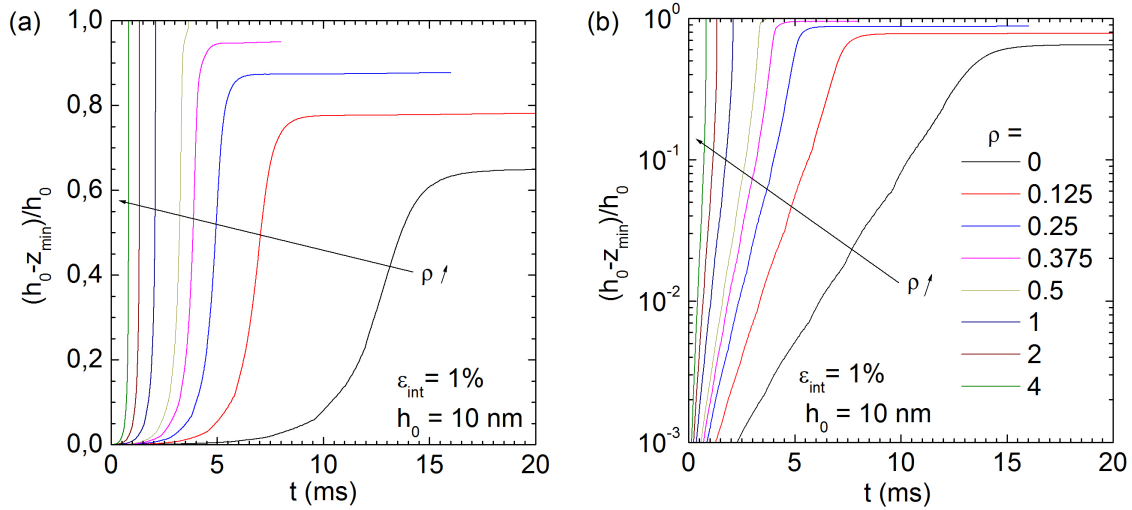


FIG. 5.19 – Évolution dans le temps de l'amplitude relative de la perturbation pour différentes rigidités relatives ρ , en échelle linéaire (a) et semi-logarithmique (b).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution de films infinis et contraints par une déformation biaxiale imposée à l'interface ε_{int} . Nos résultats de simulations, tant statiques (pour déterminer les domaines de stabilité des films) que dynamiques (pour déterminer les modes de croissances intrinsèques), sont en très bon accord avec la théorie des faibles perturbations de Spencer [4] relative à l'instabilité d'Asaro–Tiller–Grinfeld [2, 3]. Ce constat valide notre outil de simulation MOVEFILM élargi aux films contraints et couplé avec le code d'éléments finis Cast3M.

Nous avons alors étendu notre domaine d'investigation aux fortes perturbations et étudié les effets dynamiques non-linéaires. Pour cela, nous avons étudié l'évolution d'une perturbation assimilée à une accréation locale de matière. Une perturbation pseudo-périodique λ_{nw} , intrinsèque au système, se développe. Ce mode est en bon accord avec le mode possédant le taux de croissance le plus élevé prévu par Spencer. Pour un substrat rigide, nous avons mis en évidence l'existence d'une épaisseur résiduelle h_r vers laquelle tend l'instabilité. Dans cet état stable, le film n'est pas dans l'état correspondant au minimum absolu d'énergie du système qui est l'état totalement aggloméré. Toutefois cet état de plus faible énergie ne peut être atteint par l'évolution dynamique du système qui sélectionne naturellement le mode de plus fort taux de croissance. Nous avons également calculé que le passage de l'état initial (film plan) à l'état stable (présentant une épaisseur résiduelle h_r), permet une relaxation élastique de seulement quelques pourcents de l'énergie élastique emmagasinée, et que cette perte d'énergie élastique est quasiment compensée par l'augmentation de l'énergie capillaire.

Enfin, nous avons étudié l'influence des différents paramètres que sont : (i) la déformation imposée ε_{int} , (ii) l'épaisseur du film h_0 et (iii) la rigidité du substrat. Nous pouvons résumer les résultats de la façon suivante :

- (i) Le film plan est stable pour de faibles déformations, alors que l'état stable pour des déformations moyennes d'un film sur un substrat infiniment rigide est un profil périodique avec une épaisseur résiduelle h_r . Les profils pour des fortes déformations présentent des sillons abrupts avec une courbure et une concentration d'énergie élastique très importantes.
- (ii) Le taux de croissance ν_{nw} , ainsi que l'épaisseur résiduelle h_r , augmentent avec l'épaisseur initiale du film h_0 . En dessous d'une valeur critique d'épaisseur initiale du film h_c , ν_{nw} est négatif, l'instabilité ne croît pas et le film plan est donc stable.
- (iii) Quand la rigidité relative ρ du film par rapport au substrat augmente, ν_{nw} augmente et h_r diminue jusqu'à s'annuler pour une valeur critique ρ_c de la rigidité relative. Au-delà de cette valeur (i.e. pour un substrat mou), l'état d'équilibre correspond à un film totalement aggloméré présentant des agglomérats distants de λ_{nw} .

En résumé, l'analyse des effets non-linéaires des films contraints passe par la notion d'épaisseur résiduelle h_r qui nous permet de déterminer trois domaines, avec comme états d'équilibre : un état où le film plan est stable, un état pour lequel le film développe en surface une instabilité de longueur d'onde λ_{nw} et d'amplitude $h_0 - h_r$ et enfin un état totalement aggloméré pour lequel les agglomérats sont distants de λ_{nw} .

Technologiquement, pour augmenter la stabilité d'un film plan de contrainte donnée, il est nécessaire de diminuer son épaisseur et/ou d'augmenter la rigidité du substrat sur lequel le film repose. Ces conclusions peuvent permettre de donner des conseils pour la fabrication et l'intégration de substrats de type sSOI tels que commercialisés par SOITEC. Il nous faut souligner que l'une des tendances technologiques est de réduire l'épaisseur de la couche de SiO_2 sur laquelle repose le film de silicium. En deçà d'une certaine épaisseur de SiO_2 ces conclusions devront être reprises pour prendre en compte le rôle élastique du substrat de silicium sur lequel le film et l'oxyde enterré reposent.

La prise en compte des effets de l'élasticité ayant été validée, tant en régime statique que dynamique, nous allons maintenant détailler ses effets sur le démouillage de motifs minces.

Chapitre 6

Simulation du démouillage des motifs fins contraints

Introduction

Le chapitre précédent nous a permis d'introduire les instabilités de surfaces propres aux effets élastiques. Dans ce chapitre, nous allons étudier le démouillage de motifs contraints. Cela rajoute, par rapport au chapitre précédent, la problématique du traitement élastique du point triple qui constitue une difficulté majeure. En effet, théoriquement, la déformation, et donc la densité d'énergie élastique, peuvent tendre vers l'infini en se rapprochant du point triple.¹ Comment donc définir la contribution élastique du potentiel au point triple ? C'est la question à laquelle nous allons tenter de répondre dans ce chapitre. Étant donné que le point triple conditionne la dynamique du démouillage de films non contraints (Chap. 3), nous ne pouvons *a priori* pas nous contenter d'une solution grossière dans le cas de films contraints. Pour dénouer cette problématique, nous emprunterons le formalisme de la mécanique de la rupture. Nous verrons que celui-ci nous permet de déterminer un potentiel sur le point triple. Ensuite, nous proposerons plusieurs méthodes de résolution numérique. Enfin, nous détaillerons les résultats obtenus par un traitement simplifié.

6.1 Gestion de la ligne triple

Les calculs permettant de déterminer le potentiel au point triple sont découpés en deux parties. Tout d'abord, nous cherchons les champs de déplacement au voisinage du point triple (§ 6.1.1, Annexe G), puis ces champs de déplacement nous permettent de déterminer la contribution élastique du potentiel de diffusion au point triple (§ 6.1.2, Annexe H). Les détails des calculs sont reportés en annexes, nous ne donnons ici que les hypothèses nécessaires, puis succinctement le déroulement de la méthodologie mise en œuvre pour résoudre les équations de la mécanique des solides appliquées à notre système. En revanche, nous nous attarderons sur les solutions qui en découlent.

¹Néanmoins, nous verrons que l'énergie élastique, définie comme l'intégrale sur l'espace de la densité d'énergie élastique, est finie, ce qui reste physiquement acceptable.

6.1.1 Modélisation du champ de contrainte par la mécanique de la rupture

(i) Hypothèses

Dans l'analyse qui suit, nous nous placerons dans un repère cylindrique (r, θ) centré sur le point triple en $r = 0$. Comme dans les chapitres précédents, α est l'angle au point triple, ouverture du film entre l'interface avec le substrat et la surface libre avec le gaz (Fig. 6.1). L'équation de base à résoudre est l'équation fondamentale de la mécanique (équilibre des forces, Éq. 6.1) à laquelle nous devons associer une loi de comportement (Éq. 6.2) qui, comme dans le chapitre précédent, est la loi élastique linéaire :

$$\text{div}(\underline{\underline{\sigma}}) = 0 \quad (6.1)$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \lambda_f \cdot \text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}) \cdot \underline{\underline{I}} + 2\mu_f \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (6.2)$$

où λ_f et μ_f sont les coefficients de Lamé du film. De plus, les conditions aux limites sont une condition de type « surface libre » à l'interface entre le film et l'atmosphère environnante ($\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n} = \vec{0}$, où \underline{n} est la normale à la surface²) et une condition de type déformation imposée ε_{int} à l'interface entre le film et son substrat, comme détaillé au chapitre précédent et illustré par la Fig. (6.1).

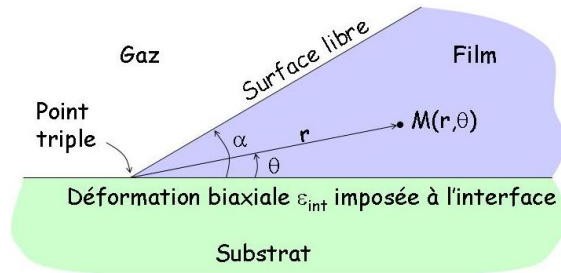


FIG. 6.1 – Schéma de la géométrie proche du point triple.

(ii) Méthodologie de résolution

Nous cherchons à déterminer les déplacements solutions de l'Éq. (6.1) étant donnée la loi de comportement (Éq. 6.2). En exprimant les formes des déplacements $\underline{U}(r, \theta)$ par des fonctions séparables des composantes r et θ , nous pouvons combiner les deux équations de bases énoncées ci-dessus nous amenant à deux équations différentielles couplées. Ces équations différentielles sont résolues en tenant compte des conditions aux limites.

²Ceci n'est vrai qu'en considérant des contraintes σ_s et rigidité C_s de surface du film nulles et en considérant une pression nulle du gaz environnant.

(iii) Solution du champ de déplacement par la mécanique de la rupture

En supposant que les variables r et θ soient séparables, nous pouvons montrer (Annexe G) que les déplacements peuvent s'écrire sous la forme d'une décomposition en série comme suit :³

$$\underline{U}(r, \theta) = \varepsilon_{int} r \underline{u}_1(\theta) + \sum_i k_i r^{\zeta_i} \underline{u}_i(\theta), \quad (6.3)$$

où les k_i sont les facteurs d'intensités généralisés des modes i , et les ζ_i sont les exposants de singularité.⁴ Les fonctions $\underline{u}_1(\theta)$ et $\underline{u}_i(\theta)$ ne dépendent pas du chargement ε_{int} mais seulement de θ , de la géométrie locale, c'est-à-dire de α , et des propriétés élastiques des matériaux. Dans le cas d'un substrat infiniment rigide, ces fonctions ne dépendent en fait que d'un seul coefficient matériau : le coefficient de Poisson du film ν_f . La fonction $\underline{u}_1(\theta)$ a été calculée analytiquement (Annexe G), tandis que les fonctions $\underline{u}_i(\theta)$ sont complètement déterminées par la connaissance des ζ_i (Annexe G) qui sont elles-mêmes solutions de l'équation transcendante suivante :

$$\sin^2(\zeta\alpha) = \frac{-4(\nu_f - 1)^2 + \zeta^2 \sin^2(\alpha)}{-3 + 4\nu_f} \quad (6.4)$$

Cette équation transcendante a été résolue numériquement et les solutions sont présentées sur la Fig. (6.2). En fonction de α/π , nous avons les deux cas de figure suivants :

- Soit $\zeta < 1$. Dans ce cas, la solution est singulière puisque les déformations en résultant divergent lorsque r tend vers 0.
- Soit $\zeta > 1$. Dans ce cas, la solution est régulière puisque les déformations tendent vers 0 sur la singularité.⁵

Les domaines d'existence des modes singuliers ($\zeta_i < 1$) sont schématisés sur la Fig. (6.3) dans l'espace (α, ν_f) .⁶ À ces modes singuliers, il faut rajouter le mode d'ordre 1 ($\zeta_1 = 1$) qui est régulier et toujours présent. Dans les zones où il n'existe pas de mode singulier, le mode d'ordre 1 est le mode prépondérant quand r tend vers 0.

Au contraire des exposants de singularités ζ_i , les facteurs d'intensités k_i dépendent de la géométrie complète et des conditions de chargement (ε_{int}) et peuvent être déterminés par la connaissance de la solution complète $\underline{U}(r, \theta)$ (Éq. 6.3) loin du point triple [58] (Annexe G). Cette solution $\underline{U}(r, \theta)$ loin du point triple peut par exemple être fournie grâce à un code d'élément fini.

6.1.2 Calcul de la contribution élastique du potentiel sur la ligne triple

La contribution élastique du potentiel sur la ligne triple $\mu_{\text{él},0}$ peut être calculée en évaluant la variation d'énergie élastique suite à un déplacement infinitésimal du point triple, méthode déjà utilisée pour le calcul de la contribution capillaire. Cette variation d'énergie peut elle-même être évaluée par la connaissance des déplacements donnés par l'Éq. (6.3). Les détails des

³La forme de la solution s'apparente à un développement limité en r proche de la singularité en $r = 0$. Le problème mécanique peut être vu comme un problème matriciel dont les solutions sont les valeurs propres ζ_i et les vecteurs propres $\underline{u}_i(\theta)$.

⁴Les facteurs k_i peuvent être vus en quelque sorte comme la quantité de représentation du mode d'ordre i d'expression $r^{\zeta_i} \underline{u}_i(\theta)$.

⁵Nous pouvons facilement montrer que les courbes solutions de l'équation transcendante (Fig. 6.2) coupent la droite $\zeta = 1$ en $\sin^2(\alpha) = 1 - \nu_f$. La valeur minimale de α pour laquelle il existe une solution singulière est donc $\arcsin(\sqrt{1 - \nu_f})$.

⁶Les modes réguliers tels que $\zeta_i > 1$, étant négligeables par rapport aux solutions telles que $\zeta_i \leq 1$ quand $r \rightarrow 0$, ils ne sont pas considérés pour notre problème physique.

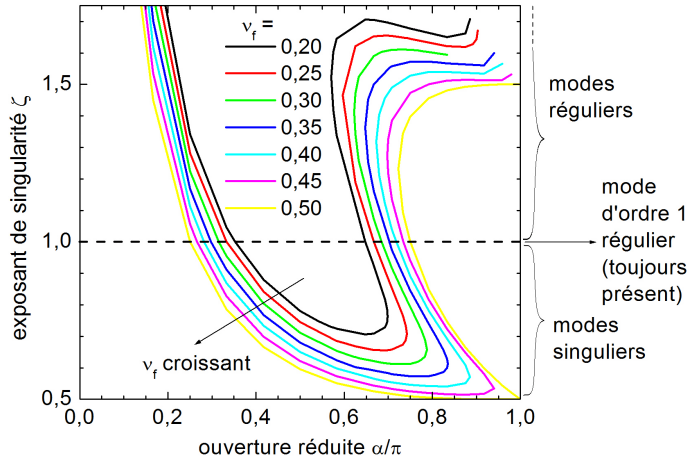


FIG. 6.2 – Solutions de l'équation transcendante (Éq. 6.4).

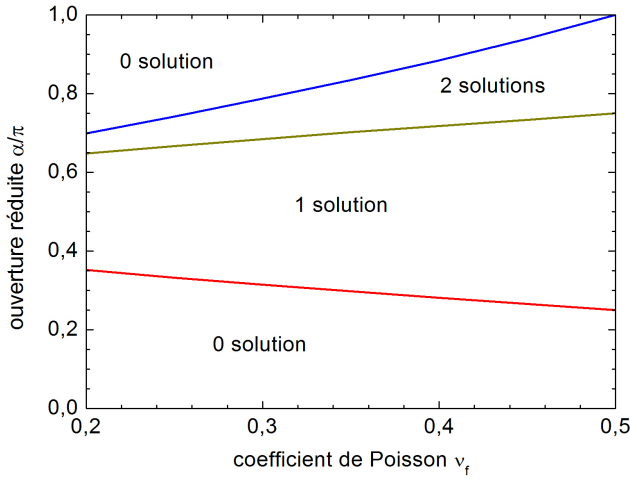


FIG. 6.3 – Nombre de modes singuliers du déplacement solution de l'Éq. (6.4) en fonction de l'ouverture α et du coefficient de Poisson ν_f . À ces solutions singulières, il faut rajouter la solution régulière correspondant à $\zeta = 1$.

calculs sont donnés en Annexe H et conduisent à la formulation suivante du potentiel élastique sur la ligne triple :

$$\mu_{\ell,0} = \frac{2\Omega_0}{\ell_0^2} \sum_{ij} \left(E_{\ell,ij} \left\{ \frac{1}{k_i} \frac{\partial k_i}{\partial \alpha} + \frac{1}{k_j} \frac{\partial k_j}{\partial \alpha} + \left[\ln(\ell_0) - \frac{1}{\zeta_i + \zeta_j} \right] \left(\frac{\partial \zeta_i}{\partial \alpha} + \frac{\partial \zeta_j}{\partial \alpha} \right) + \frac{1}{\Xi_{ij}} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\zeta_i + \zeta_j}{\tan \alpha} - (\zeta_i + \zeta_j) \left(1 - \frac{\alpha f_{ij}}{\Xi_{ij}} \right) \frac{1 - \cos \alpha}{\sin \alpha} \right\} \right) \quad (6.5)$$

où ℓ_0 est la longueur du premier élément (entre le point triple M_0 et le point adjacent M_1), où Ω_0 est le volume atomique que l'on peut définir sur le point triple (Annexe H), où $E_{\ell,ij}$ a

la dimension d'une énergie et prend la forme ⁷:

$$E_{\text{el},ij} = \Xi_{ij} \cdot k_i \cdot k_j \cdot \frac{\ell_0^{\zeta_i + \zeta_j}}{\zeta_i + \zeta_j}, \quad (6.6)$$

et où f_{ij} et Ξ_{ij} ne sont fonctions que de α (Annexe H) et dont les expressions dépendent des déplacements solutions du problème mécanique proche du point triple. Le volume atomique Ω_0 dans l'expression de $\mu_{\text{el},0}$ dépend également des solutions mécaniques proches du point triple (Annexe H) et tend vers le volume atomique non déformé Ω^0 quand ℓ_0 tend vers 0.

Une conclusion essentielle de l'expression de la contribution élastique du potentiel sur la ligne triple (Éq. 6.5) porte sur la dépendance de $\mu_{\text{el},0}$ avec ℓ_0 . En effet, nous pouvons montrer que $\mu_{\text{el},0}$ peut s'écrire :

$$\mu_{\text{el},0} \propto \sum_{i,j} \ell_0^{\zeta_i + \zeta_j - 2} [C_{te1} \ln(\ell_0) + C_{te2}], \quad (6.7)$$

où C_{te1} et C_{te2} sont indépendants de ℓ_0 .⁸ Étant donné que $\mu_{\text{cap},0} \propto \ell_0^{-1}$ et que les ζ_i sont strictement supérieurs à 0,5, un passage à la limite de $\mu_{\text{el},0}/\mu_{\text{cap},0}$ pour ℓ_0 tendant vers 0 permet de se rendre compte que la contribution élastique du potentiel sur la ligne triple est négligeable par rapport à la contribution capillaire. L'angle d'équilibre de la ligne triple α_y , donné par l'équation de Young, n'est donc pas modifié par la contrainte du film. Cette conclusion est en accord avec l'analyse de Srolovitz [59].⁹

Bien que la contribution élastique au potentiel sur le point triple puisse être théoriquement calculée, son implémentation n'est pas aisée. En effet, nous nous apercevons (Annexe G) que la détermination des déplacements proches de la ligne triple nécessite la connaissance des facteurs k_i qui ne peuvent être déterminés que par une résolution mécanique de la structure complète. Ceci ne pose pas de souci majeur étant donné qu'un calcul mécanique est déjà nécessaire pour calculer les contributions élastiques des points hors point triple (Chap. 5). Toutefois, le calcul du potentiel sur la ligne triple (Éq. 6.5 et Annexe H) fait également intervenir la variation de k_i par rapport à α . La détermination complète du potentiel ne peut donc se faire au mieux qu'après une différence de deux valeurs de k_i ,¹⁰ et donc de deux calculs mécaniques de la structure complète. Sans parler des problèmes numériques engendrés par le calcul de la différence de deux nombres quasiment égaux, la résolution du problème mécanique est la partie la plus consommatrice de temps de calculs machine. Le calcul rigoureux du potentiel au point triple est donc un calcul coûteux, incompatible avec les moyens alloués pendant ce travail de thèse. De plus, négliger les variations de k_i dans le calcul du potentiel est hautement contestable, car ceci reviendrait à négliger la variation de la contribution des différents modes (δk_i) par rapport à la variation de ces modes ($\delta(r_i^{\zeta} u_i)$).

Cependant, l'implémentation ainsi que le temps de calculs du potentiel, par la tabulation, en fonction de α et ν_f , des fonctions \underline{u}_1 et \underline{u}_i de l'Éq. (6.3), en passant par une résolution approchée de l'équation transcendante (Éq. 6.4) pourrait être envisagée. Néanmoins, la lourdeur de détermination de la variation de k_i par rapport à α subsiste. Il apparaît délicat de s'en affranchir en utilisant la mécanique de la rupture. C'est pourquoi, nous proposons des méthodes simplifiées, ne faisant pas directement appel à la mécanique de la rupture.

⁷Dans le cas où $i = j$, $E_{\text{el},ij}$ est l'énergie du mode correspondant. Dans le cas où $i \neq j$, $E_{\text{el},ij}$ correspond à l'énergie de couplage entre les modes i et j .

⁸ C_{te1} et C_{te2} ne sont indépendants de ℓ_0 qu'en négligeant la dépendance de Ω_0 en ℓ_0 .

⁹Cette conclusion est à relativiser si l'on conçoit que l'énergie de surface dépend de la déformation.

¹⁰ $k_i(\alpha + d\alpha)$ et $k_i(\alpha)$ pour calculer de façon approchée $\partial k_i / \partial \alpha$.

6.1.3 Propositions de méthodologies d'implémentation

Nous proposons trois méthodes pour nous affranchir des calculs empruntés à la mécanique de la rupture. Toutes trois sont basées sur le constat que la contribution élastique du potentiel au point triple est théoriquement négligeable par rapport à la contribution capillaire (Annexe H), de telle sorte que l'angle d'équilibre au point triple α_y calculé par Young dans le cas capillaire, ne soit pas modifié par la contrainte.

La première méthode, la plus intuitive, consiste à affiner suffisamment le maillage proche du point triple, tout en gardant un calcul des contributions capillaire $\mu_{cap,0}$ et élastique $\mu_{el,0}$ du potentiel au point triple similaire aux potentiels calculés hors point triple (Annexes A et B) :

$$\mu_{cap,0} = -\frac{6 \Omega^0}{h_{LTCos}(\alpha_y)} \left(1 + \frac{2\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_0}} \right]}{3} + \frac{\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_1}} \right]}{3} \right) \quad (6.8)$$

$$\mu_{el,0} = \Omega^0 (2\omega^0 + \omega_1) \cdot \left(1 + \frac{2\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_0}} \right]}{3} + \frac{\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_1}} \right]}{3} \right) \quad (6.9)$$

où ω_0 et ω_1 sont respectivement les densités d'énergie élastique calculées au point triple M_0 et au point adjacent M_1 , calculés par Cast3m, et où $\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_0}} \right]$ et $\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_1}} \right]$ sont respectivement les traces des déformations en M_0 et M_1 . Dans la pratique, il faut que le maillage proche de la ligne triple soit extrêmement fin pour que l'angle au point triple α soit proche de l'angle d'équilibre α_y . Pour s'en rendre compte, nous proposons une analyse statique. En admettant une erreur admissible sur l'angle au point triple, nous avons calculé le rapport des contributions capillaire et élastique en fonction du maillage proche du point triple (Fig. 6.4, première méthode). Nous nous apercevons que pour une erreur admissible de 10° sur l'angle au point triple, il faut que le premier élément sur la ligne triple soit au moins mille fois inférieur à l'épaisseur du film pour que la contribution élastique du flux soit moitié moindre que la contribution capillaire. En extrapolant, il faut que le premier élément sur la ligne triple soit entre 10^4 et 10^5 fois plus faible que l'épaisseur du film pour que la contribution élastique soit inférieure de 10 % à la contribution capillaire sur le point triple.¹¹ Un tel maillage a un coût inadmissible en terme de temps de calculs, au regard de la précision médiocre que l'on peut atteindre.^{12,13} Cette méthode a donc été abandonnée.¹⁴

La seconde méthode est la suivante : étant donné que théoriquement, la contribution élastique du flux sortant du point triple est négligeable par rapport à la contribution capillaire, nous proposons de la prendre comme nulle. Pour cela, il suffit de forcer la contribution élastique

¹¹L'équilibre étant donné par l'annulation du flux, l'erreur sur l'angle d'équilibre est évaluée en comparant les contributions du flux sortant du point triple et non en comparant les contributions du potentiel au point triple.

¹²La finesse du maillage détermine le compromis entre précision et temps de calculs.

¹³Nous rappelons que diminuer par deux le maillage engendre, pour des questions de stabilités numériques, une diminution du pas de temps d'un facteur 2^4 et chaque itération prend entre un et deux fois plus de temps, soit une augmentation d'un facteur 16 à 32 du temps de calculs.

¹⁴Nous noterons en outre que plus l'angle au point triple se rapproche de l'angle d'équilibre, plus la contribution capillaire du flux est faible (Différence entre les courbes $\delta\alpha_{err} = 5^\circ$ et 10° sur la Fig. 6.4). Il faut donc affiner le maillage sur le point triple pour conserver un faible rapport $J_{0,el}/J_{0,cap}$ (contribution élastique sur contribution capillaire du flux sortant du point triple).

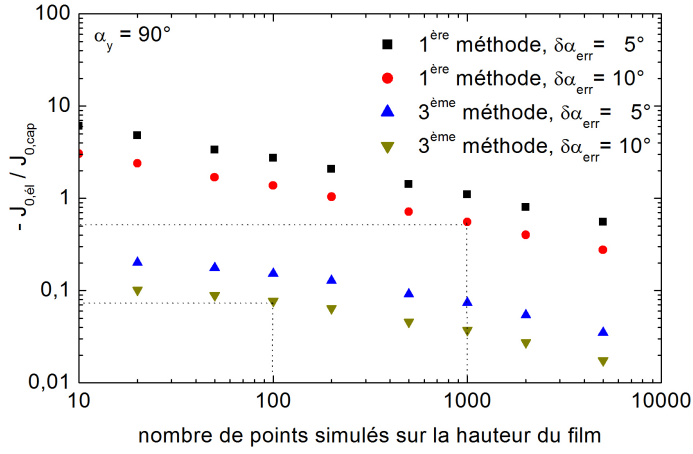


FIG. 6.4 – Rapport des contributions capillaire $J_{0,cap}$ et élastique $J_{0,el}$ au point triple, en fonction du nombre d'éléments sur la hauteur du film, et en imaginant un bord droit (état initial) et un angle de Young (angle d'équilibre) de 80° et 85° . Les principes des méthodes sont expliqués dans le corps du texte.

du potentiel du point triple à une valeur égale à la contribution élastique sur le point adjacent : $\mu_{el,0} = \mu_{el,1}$.

La troisième méthode est un compromis entre les deux méthodes précédentes. Comme nous savons que les valeurs de la déformation ε et de la densité d'énergie élastique ω données par le code d'éléments finis Cast3m sont erronées au voisinage du point triple, nous proposons de tronquer ces valeurs sur le premier élément. Ceci revient à prendre, sur tout le premier élément (du point M_0 au point M_1), des valeurs de ε et ω égales à celles calculées au point M_1 . Les expressions de $\mu_{cap,0}$, $\mu_{el,0}$, $\mu_{cap,1}$ et $\mu_{el,1}$ sont donc modifiées par rapport à la première méthode en remplaçant $\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_0}} \right]$ et ω_0 par leur valeur au point adjacent, respectivement $\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_1}} \right]$ et ω_1 . Nous voyons donc que le calcul du potentiel du point triple se fait par notre méthode usuelle de calcul de la variation d'énergie suite à un incrément de matière (comme la méthode 1), tout en forçant la contribution élastique à rester négligeable devant la contribution capillaire (méthode 2).¹⁵ Comme nous pouvons le remarquer sur la Fig. (6.4), la convergence en maillage est atteinte beaucoup plus rapidement qu'avec la première méthode. En pratique, la troisième méthode sera utilisée avec une taille du premier élément (entre M_0 et M_1) égale au millièème de l'épaisseur initiale du film au début de la simulation et au centième en fin de simulation. Dans ces conditions la contribution élastique au point triple ne dépasse pas 7 % de la contribution capillaire pour une erreur sur l'angle α de 10° considérée comme acceptable (Fig. 6.4, troisième méthode).

6.2 Résultats de simulation

Nous allons maintenant détailler les résultats numériques obtenus selon la troisième méthode qui présente le meilleur compromis entre la prise en compte de la physique du phénomène et le temps de calculs.

¹⁵En somme, par cette troisième méthode, le poids de l'état élastique de M_1 dans le calcul de $\mu_{el,0}$ est de 100 % et le poids de M_1 dans le calcul de $\mu_{el,1}$ est de 5/6. Le 1/6 restant provenant de l'état élastique de M_2 . Ceci justifie le fait que les deuxième et troisième méthodes fournissent des résultats très proches dans la pratique.

6.2.1 Convergence en maillage

Étant donnée notre problématique, il est important de commencer par vérifier la convergence en maillage. La Fig. (6.5) montre deux profils simulés à partir des mêmes paramètres avec un maillage comportant n et $2n$ points. Sur ces deux profils, nous notons le retrait du point triple et l'arrondissement du bord du film laissant apparaître un bourrelet suivi d'un creux comme dans le cas du démouillage de motifs non contraints (Chap. 3). La seule différence notable entre les deux courbes, bien que légère, se trouve au niveau du point triple. Cette différence ne se répercute pas sur le reste du profil : les profils sont identiques au-delà du premier sommet du profil. Bien que différent de l'angle d'équilibre théorique α_y , l'angle au point triple est proche des 90° attendus. Un critère de convergence est la longueur sur laquelle le film a démouillé : la Fig. (6.6) met en évidence un écart inférieur à 7 %, ce qui nous semble acceptable. D'après ce critère, nous considérerons donc que la convergence en maillage est atteinte.

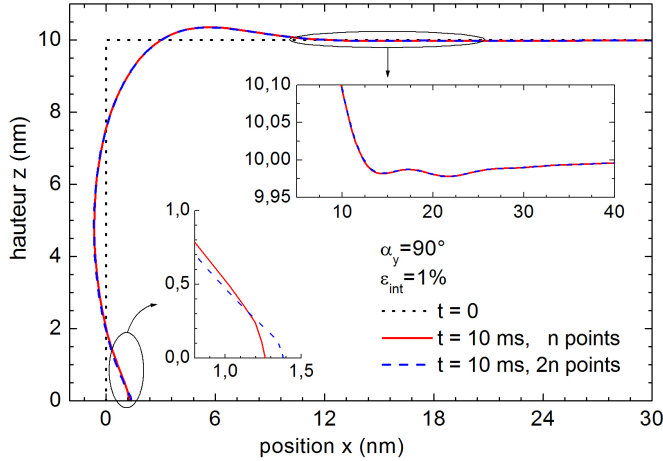


FIG. 6.5 – Surfaces simulées avec n et $2n$ points ($n = 440$), pendant le démouillage d'un film contraint avec une déformation biaxiale interfaciale ε_{int} de 1 % et des énergies de surface et d'interface équivalentes à un angle de Young α_y de 90° .

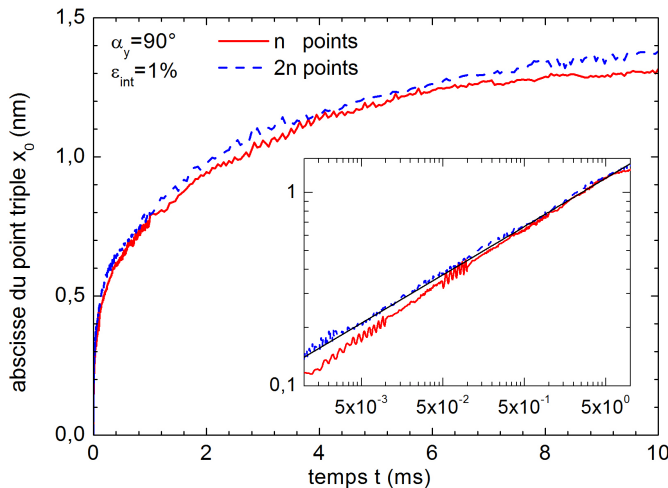


FIG. 6.6 – Longueur démouillée x_0 pendant le retrait d'un film contraint (voir 6.5) avec une déformation biaxiale interfaciale ε_{int} de 1 % et des énergies de surface et d'interface équivalentes à un angle de Young α_y de 90° . En encart, une courbe $x_0 \propto t^{1/4}$ est superposée (droite continue fine noire).

6.2.2 Comparaison du démouillage entre des films contraints et non contraints

Fort de cette validation du maillage, nous avons pu comparer les profils de démouillage avec et sans contribution élastique (Fig. 6.7). La première constatation vient du comportement proche du point triple. La quantité de démouillage des films contraints suit également une loi en $t^{1/4}$ (où t est le temps), comme pour les films non contraints (encart Fig. 6.6). Une étude plus complète des pré-facteurs multiplicatifs serait nécessaire pour conclure sur la variation de la vitesse de démouillage induite par la contrainte.

Nous pouvons observer sur la Fig. (6.7) que la profondeur du premier creux est sensiblement la même, que le film soit contraint ou non. Toutefois, la contrainte fait apparaître une oscillation de très faible longueur d'onde comparée à la pseudo-période générée par la capillarité seule.

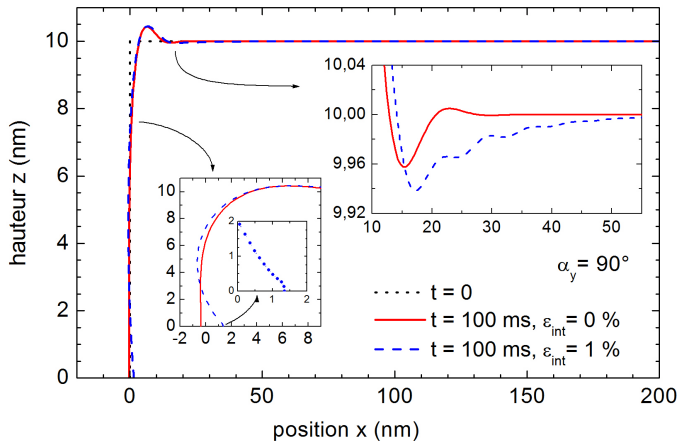


FIG. 6.7 – Surfaces simulées pendant le démouillage d'un film contraint ($\varepsilon_{int} = 1\%$) et non contraint ($\varepsilon_{int} = 0\%$) avec des énergies de surface et d'interface équivalentes à un angle de Young α_y de 90° . En encart : zooms sur le point triple et sur le premier creux.

6.2.3 Longueur d'onde des instabilités des motifs contraints

La Fig. (6.8) montre le même profil que celui illustré sur la Fig. (6.7) à un stade plus avancé de démouillage. La perturbation naissante sur la Fig. (6.7) s'y confirme avec une longueur d'onde λ_{sd} d'environ 8 nm. Cette longueur d'onde est nettement inférieure à la pseudo-période développée du fait de la capillarité seule¹⁶ (Chap. 3) et est aussi nettement inférieure à la longueur d'onde λ_{nw} développée du fait de l'élasticité à la surface d'un film infini (Chap. 5). De plus, nous observons une modulation de cette oscillation à faible longueur d'onde (encart de la Fig. 6.8) par une oscillation dont la longueur d'onde correspond cette fois à la longueur d'onde de l'instabilité d'Asaro-Tiller-Grinfeld, de 92,5 nm dans le cas de la Fig. (6.8), notée λ_{nw} au Chap. 5 (distance entre deux lobes de perturbations).

Comme λ_{sd} est, à $\varepsilon_{int} = 1\%$, très petit par rapport à la longueur des films simulés usuellement, la longueur du film influence peu le profil des instabilités dès que celle-ci est supérieure à 5 ou 10 fois l'épaisseur du film. Cette remarque est à reconsidérer pour les déformations ε_{int} plus faibles. Nous allons maintenant discuter de l'influence de l'angle au point triple α et de la déformation biaxiale ε_{int} imposée à l'interface.

¹⁶Rappelons que l'instabilité par capillarité génère des longueurs d'onde de plusieurs fois l'épaisseur du film et dont la valeur dépend de l'angle α et du temps.

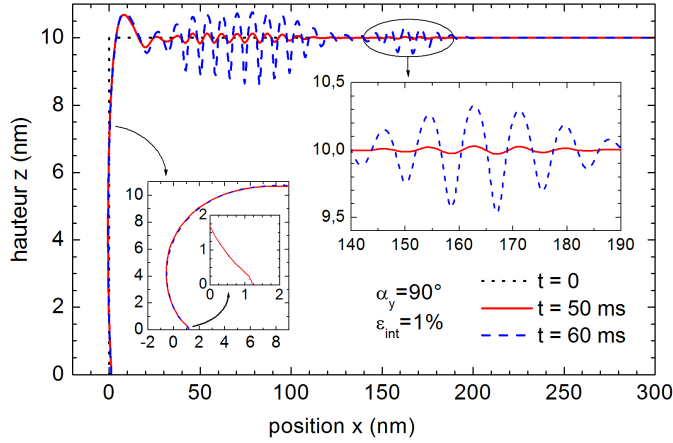


FIG. 6.8 – Surface simulée pendant le démouillage d'un film contraint ($\varepsilon_{int} = 1\%$) avec des énergies de surface et d'interface équivalentes à un angle de Young α_y de 90° . En encart : zooms sur le point triple et sur le lobe secondaire.

6.2.4 Influence de l'angle au point triple

La Fig. (6.9) permet de comparer les profils de démouillage de films contraints pour des énergies de surface et d'interface équivalentes à des angles d'équilibre α_y de 45° , 90° et 150° . Nous vérifions pour les trois cas que α s'approche de l'angle d'équilibre théorique α_y (encart). L'observation principale est que le démouillage de films contraints est peu influencé par les conditions d'équilibre de la ligne triple. En effet, comme nous le voyons en encart de la Fig. (6.9), les longueurs d'onde λ_{sd} sont similaires, quel que soit l'angle α . Les valeurs des longueurs d'onde λ_{sd} ont été reportées sur la Fig. (6.10). Nous concluons que pour ce taux de déformation, α est peu influant sur l'instabilité particulière de longueur d'onde λ_{sd} .

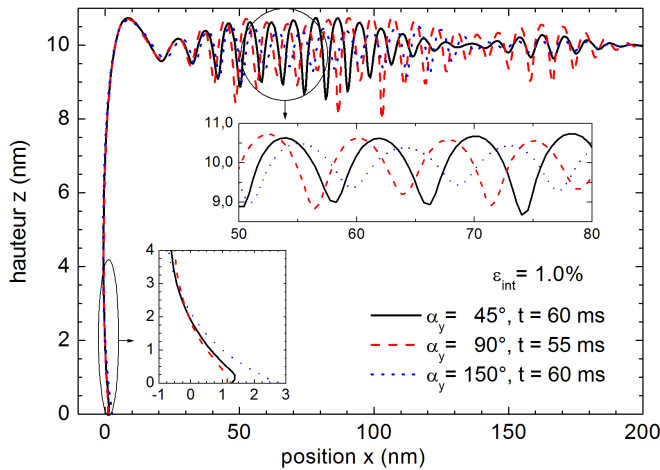


FIG. 6.9 – Surfaces simulées pendant le démouillage d'un film contraint ($\varepsilon_{int} = 1\%$) avec des énergies de surface et d'interface équivalentes à un angle de Young α_y de 45° , 90° et 150° . Des temps légèrement différents ont été affichés pour une meilleure comparaison des profils.

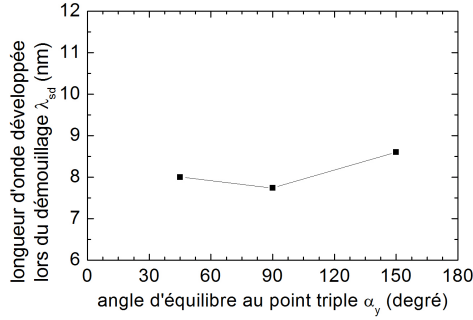


FIG. 6.10 – Longueurs d'onde λ_{sd} des instabilités développées pendant le démouillage des films contraints correspondant à la Fig. (6.9), en fonction de l'angle d'équilibre α_y .

6.2.5 Influence de la déformation biaxiale imposée à l'interface

Nous constatons qu'à des temps identiques, le profil entre le point triple et le premier bourrelet est similaire pour des déformations biaxiales imposées à l'interface ε_{int} différentes.¹⁷ En revanche, les instabilités au-delà du premier creux se développent à des vitesses différentes suivant ε_{int} .¹⁸

La Fig. (6.11) permet de comparer les profils en fonction de la déformation ε_{int} . Mises à part les légères différences sur le point triple (Fig. 6.11), nous observons tout d'abord la formation de lobes modulés par λ_{nw} (instabilité d'ATG). Alors que pour les valeurs élevées de ε_{int} où le lobe principal est décalé par rapport au premier creux (i.e. creux le plus proche du point triple), nous observons que pour 0,8 % les instabilités se trouvent plus proches du bord du film, le lobe principal étant presque centré sur le premier creux. De plus, pour les valeurs les plus faibles de ε_{int} , le lobe secondaire ne se développe pas. Ceci peut s'expliquer par le fait que les valeurs de ε_{int} se rapprochent de la limite de stabilité du film contraint comme défini par Spencer dans le cas de film infini (Chap. 5).¹⁹ Pour des valeurs de ε_{int} comprises dans le domaine de stabilité comme défini par Spencer (Chap. 5), l'oscillation élastique disparaît.

La seconde différence majeure porte sur les longueurs d'instabilité λ_{sd} . Celles-ci sont visibles sur l'encart de la Fig. (6.11) et les valeurs en fonction de ε_{int} sont reportées sur la Fig. (6.12). Nous constatons que λ_{sd} augmente quand ε_{int} diminue. Nous nous attendons à ce que cette longueur d'onde tende vers la longueur capillaire quand la déformation imposée du film devient nulle.²⁰ De plus, à l'image de la longueur d'onde intrinsèque λ_{nw} dépendant énormément de ε_{int} (Chap. 6), il est compréhensible que λ_{sd} dépende également énormément de la déformation.

Enfin, par une diminution de ε_{int} , l'accroissement de λ_{sd} , le décalage du lobe principal vers le premier creux et l'absence de lobe secondaire indiquent que nous tendons bien vers le cas de films non contraints.

¹⁷Résultat non montré ici.

¹⁸Résultat non montré ici. Précisons néanmoins, qu'une augmentation de 0,1 % de ε_{int} engendre grossièrement une multiplication par deux de la vitesse de croissance des instabilités de longueurs d'onde λ_{sd} .

¹⁹Rappelons que pour un film de silicium de 10 nm d'épaisseur et de déformation biaxiale ε_{int} imposée par un substrat infiniment rigide, la limite de stabilité est de $\varepsilon_{int} = 0,78$ %. En deçà, les films contraints infinis sont stables.

²⁰Rappelons que la longueur d'onde capillaire dépend du temps et de l'angle α . Aux faibles déformations, λ_{sd} dépend également du temps. La longueur d'onde précisée sur la Fig. (6.12), n'est donc, pour des faibles valeurs de ε_{int} , qu'une évaluation à un état de démouillage donné.

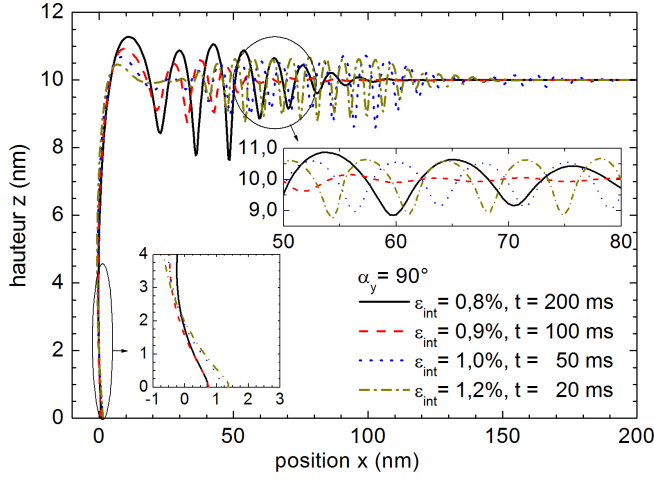


FIG. 6.11 – Surfaces simulées pendant le démouillage d'un film contraint avec des énergies de surface et d'interface équivalentes à un angle de Young α_y de 90° et des déformations imposées à l'interface de 0,8 %, 0,9 %, 1 % et 1,2 %, à des amplitudes d'instabilité similaires. Des temps légèrement différents ont été affichés pour une meilleure comparaison des profils.

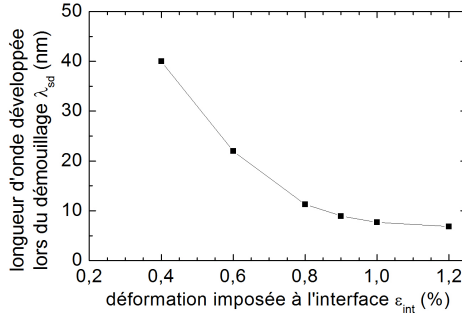


FIG. 6.12 – Évaluation de la longueur d'onde λ_{sd} des instabilités développées pendant le démouillage des films contraints correspondant à la Fig. (6.11), en fonction de la déformation biaxiale imposée à l'interface ε_{int} .

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'une expression d'une contribution élastique du potentiel sur le point triple est possible par le formalisme de la mécanique de la rupture. Néanmoins, cette approche est extrêmement lourde en temps de simulation. C'est pourquoi nous avons proposé 3 méthodes numériques simplifiées en accord avec la principale conclusion de notre analyse par la mécanique de la rupture énonçant que l'équilibre au point triple n'est pas modifié par un champ de contraintes. La dernière de ces méthodes nous a permis de simuler le démouillage de films pré-contraints de type sSOI. Les résultats principaux de cette étude montrent le développement d'une longueur d'onde particulière λ_{sd} différente tant des longueurs d'onde liées à la capillarité seule (Chap. 3) qu'aux longueurs d'onde intrinsèques λ_{nw} développées à la surface de films contraints infinis (Chap. 5). Alors que le démouillage de films non contraints se trouve gouverné par les énergies de surface et d'interface par l'intermédiaire de l'angle au point triple α (Chap. 3), dans le cas de films contraints, α n'est que très peu influent sur le profil des instabilités et la contrainte biaxiale imposée à l'interface ε_{int} devient le paramètre dominant. Cette instabilité λ_{sd} est causée, non pas par le retrait de la ligne triple, mais par les coins du film qui sont les zones de relaxation élastique à partir desquelles l'instabilité se développe.

Troisième partie

Étude d'autres systèmes

Chapitre 7

Étude de l'influence du recuit hydrogène sur des nanofils

Introduction

Après avoir étudié les instabilités de films par diffusion de surface aux parties I et II, notre champ de recherche s'est ouvert sur l'évolution morphologique d'autres systèmes. Nous avons vu, aux chapitres 2 et 4, que le recuit hydrogène peut donner lieu aux phénomènes de démouillage et d'agglomération. Le recuit hydrogène peut être utilisé intentionnellement pour lisser les profils saillants [60] et diminuer la rugosité de surface ; ce qui a pour conséquence d'améliorer les caractéristiques électriques des dispositifs tels que les transistors à effets de champs de type métal-oxyde-semiconducteur (« MOSFETs » pour « Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors ») et leurs versions évoluées à grilles multiples [61–71]. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser plus précisément aux conséquences d'un recuit hydrogène sur des nanofils de Si libres ou sur SiO_2 , adaptés respectivement aux applications de type transistors à grille triple (« tri-gates FETs », pour « tri-gates Field-Effect-Transistors ») et de type transistors à grille enrobante (« GAAFETs », pour « Gate-All-Around Field-Effect-Transistors »). Nous commencerons par détailler le procédé expérimental d'obtention des nanofils et les moyens de caractérisation. Puis, nous passerons en revue les résultats obtenus grâce aux différents moyens de caractérisation en insistant sur les atouts de chaque méthode et leur complémentarité. Enfin, la discussion portera essentiellement sur la comparaison de ces résultats expérimentaux aux résultats numériques obtenus par l'outil MOVEFILM.¹

7.1 Procédé expérimental

Nous allons voir les différentes étapes qui nous ont permis d'obtenir les nanofils, puis nous détaillerons les méthodes utilisées pour les caractériser.

7.1.1 Enchaînement technologique d'obtention des nanofils

Les substrats SOI utilisés (§ 2.1.1) ont été amincis (Fig. 7.1.b), puis une croissance en phase vapeur sous pression réduite (« RP-CVD », pour « Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition ») d'une alternance de couches Si et $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ a été réalisée de manière à avoir un

¹L'essentiel de ce chapitre est contenu dans l'article [72].

empilement de 4 couches de 30 nm de Si (excepté la couche inférieure qui est de 50 nm) séparées par des couches de 50 nm de SiGe (Fig. 7.1.c). La croissance de ce réseau Si/SiGe a été réalisée dans une machine de dépôt Epi Centura d'Applied Materials. Les temps de croissance ont été déterminés en tenant compte de la dépendance des vitesses de dépôt en fonction de l'épaisseur des couches sous-jacentes [73]. Ce réseau (Si/SiGe) \times 4 a ensuite été gravé de façon anisotrope, selon un motif approprié pour libérer les flancs des nanofils (Fig. 7.1.d). Précisons que la mise en motif a été réalisée par lithographie électronique, dite « e-beam », permettant d'atteindre une résolution plus grande que par lithographie ultra-violet.² Ensuite, les échantillons ont subi une gravure sous CF₄ pur, à haute pression et sous une faible puissance micro-onde, dans un environnement de contrôle plasma. Le contrôle de la quantité d'espèces permettant de graver (radicaux de fluor) a permis de graver le SiGe lentement et sélectivement par rapport au Si (1:60) [74] (Fig. 7.1.e). Ainsi, le SiGe est complètement gravé entre les nanofils alors qu'il reste présent au niveau des structures larges assurant une tenue mécanique des fils au niveau des contacts (Fig. 7.1.e).

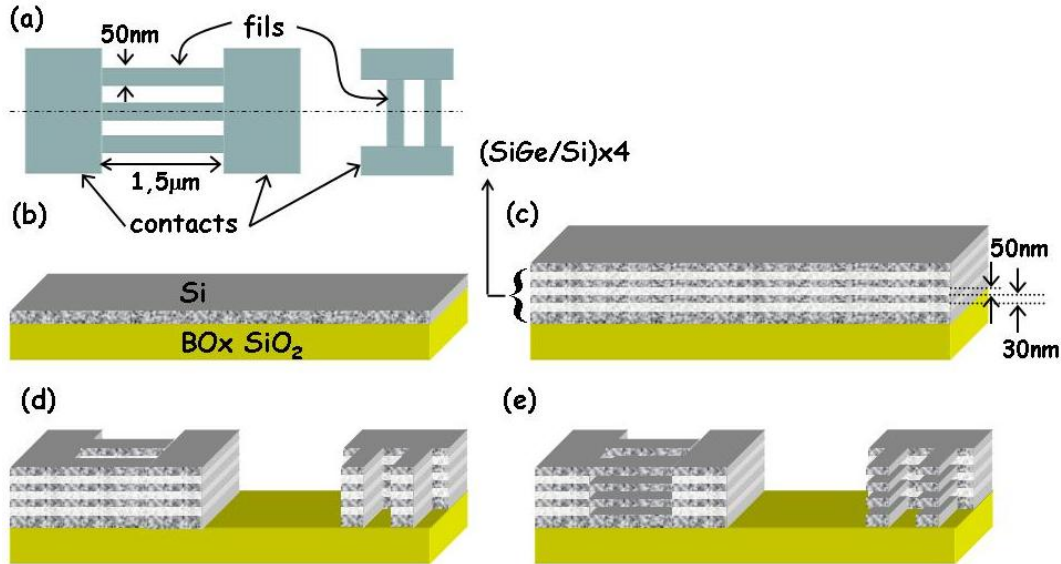


FIG. 7.1 – Schéma des étapes technologiques d'obtention du réseau de nanofils empilés. (a) : Vue de dessus. (b) à (e) : Vues 3D coupées selon les pointillés de (a). À partir d'un substrat de SOI aminci à 20 nm (b), une multicouche (Si/SiGe) \times 4 a été déposée (c), puis gravée de façon anisotrope par « e-beam » (d), avant de subir une gravure du SiGe sélective par rapport au Si (e). Les contacts de part et d'autre des nanofils sont les futures électrodes de source et de drain du transistor à nanofils.

Les nanofils obtenus par le procédé technologique détaillé ci-dessus font 50 nm de large pour 1,5 µm de long dans la direction [110] et sont reliés à des contacts. Pour comparaison, les échantillons de ce réseau de fils empilés sur 4 niveaux, dont le fil inférieur est au contact du SiO₂, sont doublés par des échantillons ne comprenant qu'un seul niveau de fils de 50 nm d'épaisseur, au contact du SiO₂. Ce second type d'échantillons permet notamment de faire des observations AFM plus aisément que sur des structures empilées et libérées.³ Par commodité,

²Les moyens du LETI permettent à l'heure actuelle d'atteindre une largeur de gravure d'environ 25 nm.

³En effet, les structures à forte inhomogénéité d'épaisseur sont plus difficilement sondables par AFM, en raison de l'ouverture de la pointe (voir ci-après Fig. 7.2).

nous parlerons par la suite d'échantillons de « fils multiples » et de « fils simples ».

Le procédé technologique ci-dessus permet, après constitution d'une grille, d'obtenir des transistors à nanofils. Néanmoins, ces transistors présentent un phénomène de dispersion de la tension de déclenchement du transistor inhérent aux coins des nanofils ainsi qu'une mobilité des porteurs de charge non optimisée en raison de l'interaction des porteurs avec l'interface rugueuse des nanofils. Dans le but d'améliorer les performances des transistors à nanofils, les fils ont subi des recuits de 2 minutes sous une pression d'hydrogène de 20 Torr, à 800°C, 850°C ou 900°C. Ce chapitre développe l'influence de ces différents recuits.

7.1.2 Outils de caractérisation utilisés.

Les structures résultantes ont été caractérisées par MEB et AFM classique, de la même manière que les films des chapitres 2 et 4.⁴ De plus, la microscopie électronique en transmission (« TEM » pour « Transmission Electronic Microscopy ») d'échantillons préalablement micro-usinés par FIB (Chap. 2) a été utilisée pour visualiser les échantillons en coupe avec une grande précision.^{5,6} Avant toute coupe par FIB, les échantillons ont été encapsulés par un empilement de SiO₂/Si₃N₄/W, pour préserver la surface des fils des dommages occasionnés par la coupe FIB.⁷ Le TEM Tecnai 1 de la compagnie FEI a été utilisé et les échantillons sont préparés à l'aide du FIB Expida 1.

Enfin, pour imager les flancs des fils, un AFM-3D a été utilisé.⁸ La mesure des profils des flancs est permise grâce à une géométrie de pointe spéciale et à un contrôle de son déplacement précis et original [75].⁹ La pointe-sonde est en forme de « patte d'éléphant », présentée à la Fig. (7.2), et la partie en contact avec l'échantillon a un rayon de courbure de 10 nm, ce qui permet une minimisation des zones d'ombre. La répétabilité obtenue sur les dimensions mesurées est de 0,6 nm [75].

Alors que la rugosité des plans horizontaux, décrite par l'écart type des cotes des points imagés, appelée rugosité quadratique (« RMS roughness » pour « Root Mean Square roughness »),¹⁰ est habituellement mesurée par AFM-2D, la rugosité quadratique des flancs et les variations quadratiques de la largeur des structures sont décrites par d'autres grandeurs que nous nommerons respectivement LER (« Line Edge Roughness », rugosité de bord de ligne) et LWR (« Line Width Roughness », rugosité de largeur de ligne) et sont mesurées par AFM-3D. Les définitions mathématiques de ces grandeurs sont récapitulées au Tab. (7.1) et sont schématisées à la Fig. (7.3). Pour cette étude, le modèle X3D de Veeco Instruments a été utilisé.

⁴Les images MEB de ce chapitre ont été réalisées par Virginie Maffini Alvaro.

⁵L'imagerie TEM permet d'atteindre une résolution atomique.

⁶Les coupes TEM ont été réalisées par Vincent Delaye et François Aussenac.

⁷Cette encapsulation par tricouche n'est pas fortuite. Tout d'abord, l'encapsulation par le tungstène est nécessaire pour que le faisceau FIB n'amorphise pas la couche superficielle de l'échantillon. Elle se fait classiquement au sein de la machine FIB elle-même. Néanmoins, le dépôt W ne se fait pas sans abimer la surface. En effet, un précurseur de W est cracké sous un faisceau de gallium ou bien un faisceau électronique. Ce faisceau bombarde également la surface qui peut être endommagée. Nous avons donc, au préalable, encapsulé les échantillons par du Si₃N₄, lui-même déposé sur un piédestal de SiO₂ pour assurer une adhésion satisfaisante du nitrure.

⁸Les manipulations de l'AFM-3D ont été réalisées par Johann Foucher.

⁹La bande passante contrôlant les déplacements des piézoélectriques est rendue plus grande par le matériel « FDTA » pour « Fast Dither Tube Actuator », la pointe a donc un plus grand degré de liberté. L'asservissement de la pointe est rendu plus juste par la méthode appelée « TRS » pour « Transition ReScan », assurant une meilleure transition entre les surfaces planes et verticales.

¹⁰Cette mesure de la rugosité est abusivement appelée « RMS » au lieu de « rugosité RMS ».

Il permet la reconstruction 3D des profils des motifs ainsi que l'extraction des paramètres spécifiques tels que la largeur des fils (contrôle dimensionnel, noté CD), leur hauteur, le profil moyen, le LWR, le LER ainsi que l'angle des flancs (« SWA », pour « SideWall Angle ») (Fig. 7.3).

Ces différentes techniques de caractérisation ont permis d'étudier l'influence du recuit sur la morphologie des nanofils, comme nous allons le voir à la section suivante.

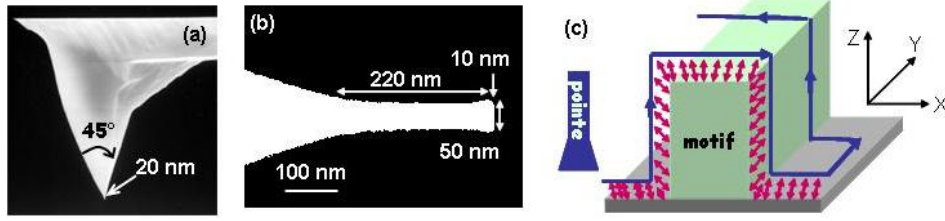


FIG. 7.2 – Schéma de la géométrie des pointes utilisées pour (a) l'AFM-2D et (b) l'AFM-3D (voir : www.veecoprobes.com/probe.asp). L'ouverture des pointes utilisées pour l'AFM-2D est de 45° et leur rayon de courbure à l'extrémité est d'environ 20 nm, tandis que les pointes pour l'AFM-3D ont une forme de « patte d'éléphant », avec 220 nm de longueur utile, 50 nm de largeur à la base et un rayon de courbure des bords de l'extrémité (partie sondante) de 10 nm. Les pointes pour l'AFM-3D sont adaptées pour sonder les flancs de motifs (c).

Type de rugosité	Définition
RMS	$\frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\langle z \rangle - z_i)^2}$ où $\langle z \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$
LER	$\frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\langle x \rangle - x_i)^2}$ où $\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$
LWR	$\frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\langle w \rangle - w_i)^2}$ où $\langle w \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w_i$
MR	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle z \rangle - z_i $

TAB. 7.1 – Définition mathématique des rugosités dites « RMS », « LER » et « LWR ». Les n points acquis ont pour coordonnées (x_i, y_i, z_i) où $(0, x_i, y_i)$ est le plan horizontal. Les w_i sont les largeurs (différence de x_i de 2 points en regard). Les grandeurs utilisées sont schématisées sur la Fig. (7.3). Le RMS traduit la rugosité en épaisseur, tandis que les LER sont des mesures de la rugosité des flancs, et que le LWR rend compte de la fluctuation de la largeur des motifs. Ces grandeurs ont une dimension de longueur. Par souci d'exhaustivité, nous avons fait apparaître la rugosité arithmétique (« MR » pour « Mean Roughness ») bien que peu utilisée.

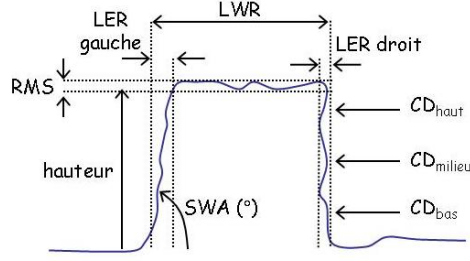


FIG. 7.3 – Schéma des grandeurs extraites par AFM 3D. La rugosité RMS est la rugosité de la hauteur. Les LER_{gauche} et LER_{droit} quantifient les rugosités des flancs respectivement gauche et droit. Le LWR est une mesure de la variation de la largeur de la ligne. Les dimensions notées CD pour « Contrôle Dimensionnel » sont les largeurs de la ligne prises à 10 nm du pied, à mi-hauteur et à 10 nm du sommet. Le SWA (« SideWall Angle ») est une mesure de l'angle formé entre le flanc et l'horizontale et a été évalué en ne prenant en compte que les points situés 10 nm au-dessus du pied et 10 nm en-dessous du sommet, pour éviter la zone d'ombre lié au rayon de courbure de la pointe.

7.2 Influence des recuits de nanofils

Nous allons maintenant détailler les évolutions morphologiques des nanofils lors de recuits. Nous commencerons par présenter une vue globale par des images TEM et MEB, puis nous analyserons les images AFM-2D et AFM-3D pour quantifier les effets.

7.2.1 Vue globale par TEM et MEB

Les images TEM et MEB permettent d'appréhender les effets causés par le recuit hydrogène. La Fig. (7.4) est constituée de vues en coupe TEM de matrices de nanofils multiples sur 4 niveaux, avant recuit (Figs. 7.4.a à 7.4.d) et après un recuit à 850°C (Figs. 7.4.e à 7.4.h). La Fig. (7.5) présente des vues de dessus obtenues par MEB des nanofils multiples et simples avant recuit et pour les trois températures de recuit (800°C, 850°C et 900°C). Nous allons commenter ces deux figures en commençant par détailler l'état de référence.

(i) État de référence avant recuit

Les Figs. (7.4.a) à (7.4.d) présentent des coupes TEM d'échantillons avant recuit. La gravure anisotrope du multicouche Si/SiGe, libérant latéralement les fils, génère des flancs très verticaux (Figs. 7.4.a à 7.4.c) excepté aux pieds du nanofil reposant sur l'oxyde enterré Fig. (7.4.c). De plus, la gravure sélective de SiGe par rapport au Si engendre des faces présentant une faible pente par rapport à l'horizontale (001) (Figs. 7.4.a à 7.4.c).

Les Figs. (7.5.a) et (7.5.b) montrent respectivement des vues de dessus, par MEB, de matrices de nanofils simples et multiples. Chaque fil est indépendant et tous sont reliés aux zones de sources et drains.

(ii) États après recuits 800°C, 850°C et 900°C

Les Figs. (7.4.e) à (7.4.h) sont des images TEM de matrices de nanofils après un recuit à 850°C. On s'aperçoit que l'effet désiré d'arrondissement de la section des fils est obtenu (Figs. 7.4.e à 7.4.g). De plus, les fils restent cristallins après recuit (Fig. 7.4.h), condition *sine*

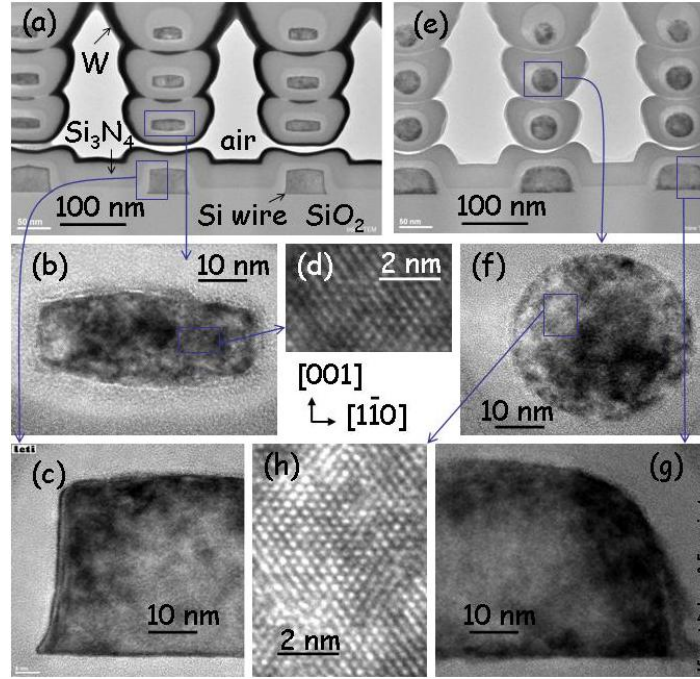


FIG. 7.4 – Coupes TEM suivant (110) montrant la section des nanofils. Pour préserver l'intégrité des fils, des encapsulations successives SiO_2 , Si_3N_4 puis W ont été réalisées avant le micro-usinage FIB. De (a) à (d), les fils sont non recuits. De (e) à (h) les fils sont recuits à 850°C sous atmosphère hydrogénée (20 Torr) pendant 2 minutes. (a) et (e) sont des vues générales des matrices de fils empilés sur 4 niveaux. (b) et (f) sont des zooms d'un fil libre (hors contact avec le BOx), alors que (c) et (g) sont des zooms d'un fil sur SiO_2 , et (d) et (h) illustrent la cristallinité des fils avant et après recuit.

qua non pour obtenir un transistor à nanofils de bonne qualité avec une faible résistance de la zone active.

Les Figs. (7.5.c) à (7.5.h) montrent les matrices de nanofils simples et multiples après recuit à 800°C , 850°C et 900°C . Alors qu'après un recuit à 800°C , la structure est peu modifiée, les échantillons après un recuit à 850°C laissent apparaître un étranglement au niveau de la zone de raccordement entre les fils et les contacts. Après un recuit à 900°C , les fils sont complètement désolidarisés des contacts (exceptés les fils extrêmes).

Nous rentrons donc dans le coeur de la problématique : l'effet désiré d'arrondissement de la section des nanofils est bien effectif, mais il va de paire avec le développement d'un étranglement qui conduit à la rupture des fils se désolidarisant des contacts. Un traitement approfondi des données AFM 2D et 3D des fils va nous permettre de quantifier ces deux effets.

7.2.2 Quantification des effets par AFM

(i) Résultats d'AFM-3D

La Fig. (7.6) représente des vues en 3D des images brutes d'AFM sur lesquelles nous pouvons voir l'évolution des fils entre la référence non recuite (a), après un recuit à 800°C (b) et un recuit à 850°C (c). Les profils des sections correspondantes, moyennés sur 500 nm de long, sont donnés sur la Fig. (7.7). Ces observations confirment qu'avant recuit les profils

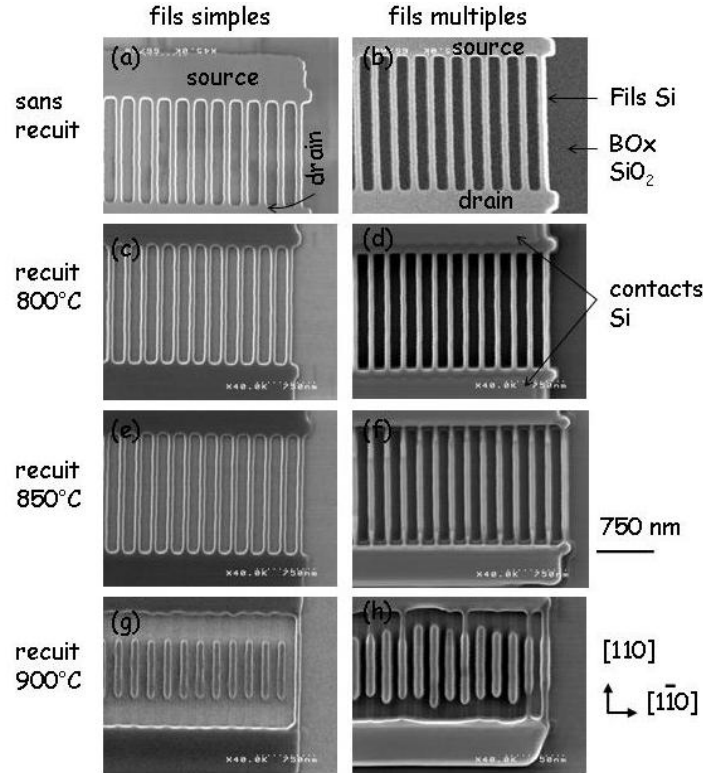


FIG. 7.5 – Vues de dessus des matrices de nanofils non empilés (a, c, e et g) et empilés (b, d, f et h). (a) et (b) : référence avant recuit. (c) et (d) : après un recuit à 800°C. (e) et (f) : après un recuit à 850°C. (g) et (h) : après un recuit à 900°C. Un recuit à haute température génère une désolidarisation entre les fils et les contacts.

sont quasiment rectangulaires et légèrement arrondis dans les coins en raison de la gravure SiGe qui n'est pas infiniment sélective.¹¹ De plus, nous observons qu'un recuit de 2 minutes à 800°C permet d'amorcer l'arrondissement de la section des fils et que cet effet est encore plus marqué à 850°. Le Tab. (7.2) récapitule les valeurs des grandeurs extraites par AFM-3D. Nous pouvons souligner deux effets majeurs : (i) les LER et le LWR chutent par une augmentation de la température du recuit, traduisant une diminution de la rugosité ; (ii) le profil général tend à s'arrondir. En effet, avant recuit, les flancs sont droits (CD du milieu presque égal au CD du pied, et les SWA sont proches de 90°) excepté une courbure de la partie supérieure (CD du sommet plus faible que les CD du milieu et du pied). L'augmentation du CD à la base, sa diminution au sommet et la diminution du SWA confirment l'arrondissement progressif de la section. En conclusion, l'AFM-3D permet de rendre compte de l'arrondissement de la section des fils ainsi que de la diminution de leur rugosité. Nous allons maintenant voir les résultats de l'AFM-2D mettant en relief l'instabilité des extrémités des fils.

¹¹Le logiciel associé à l'AFM 3D permet une correction de la corrélation de la surface par la pointe AFM. Néanmoins, la précision de la correction dépend de la qualité de l'étalon sur lequel la pointe a été calibrée.

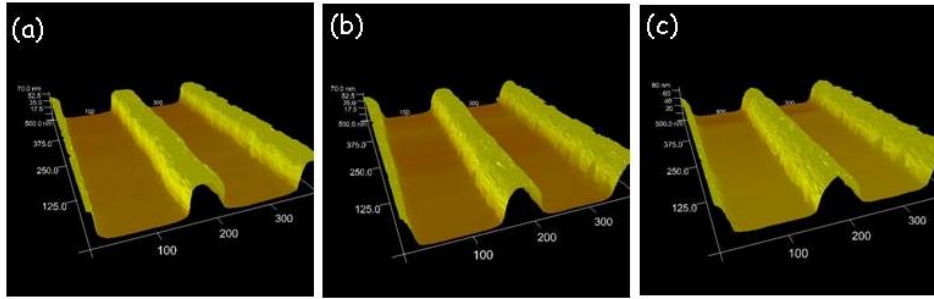


FIG. 7.6 – Profils 3D par AFM de nanofils non recuits (a), recuits à 800°C (b) et recuits à 850°C (c). La section des fils s'arrondit progressivement en augmentant la température du recuit.

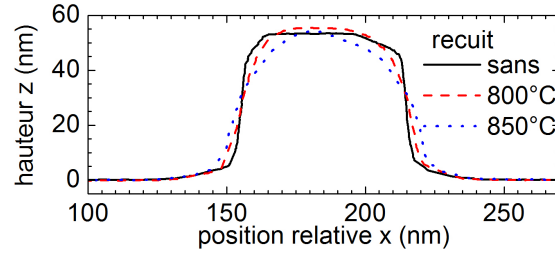


FIG. 7.7 – Profils AFM 3D moyennés sur 500 nm le long de nanofils non recuits, recuits à 800°C et recuits à 850°C. La section des fils s'arrondit progressivement lorsque la température du recuit augmente. Les échelles ont été respectées.

	sans recuit	recuit 800°C	recuit 850°C
LER gauche (nm)	2,2	1,35	1,15
LER droit (nm)	2,1	1,4	1,0
LWR (nm)	2,15	1,6	1,15
hauteur (nm)	52,3±0,5	54,8±0,4	52,1±0,4
CD au sommet (nm)	56,9±2,3	49,3±1,6	48,0±1,7
CD au milieu (nm)	60,2±2,1	59,8±1,7	62,8±1,0
CD au pied (nm)	60,7±2,2	62,0±2,0	64,7±1,4
SWA gauche (degré)	82,7±2,3	73,2±2,9	62,6±2,9
SWA droite (degré)	84,6±2,2	71,8±3,1	62,2±3,1

TAB. 7.2 – Récapitulation des valeurs de la hauteur des fils, les CD, SWA, LER et LWR. Les significations géométriques et mathématiques de ces grandeurs sont données à la Fig. (7.3) et au Tab. (7.1). Les LER et LWR prouvent la diminution de la rugosité des flancs tandis que les CD et SWA renseignent sur l'arrondissement de la section des fils. Les incertitudes sur les LER et LWR sont à l'heure actuelle difficilement chiffrable par la communauté des microscopistes, par manque d'étalons.

(ii) Résultats d'AFM-2D

Référence sans recuit

La rugosité conséquente des fils ainsi que la très bonne planéité des surfaces horizontales des fils comme des contacts sont confirmées par AFM-2D (Fig. 7.8).

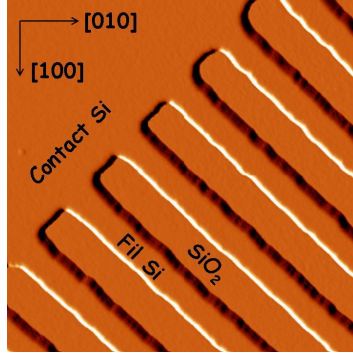


FIG. 7.8 – Image AFM de $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$ acquise en mode « tapping » d'un réseau de nanofils simples, avant recuit. Les fils sont solidaires des zones de contact.

Recuit à 800°C

La Fig. (7.9.a) est une image AFM d'un échantillon après un recuit à 800°C. Par recuit, le sommet des fils se surélève de quelques nanomètres par rapport au plan de référence des contacts (Fig. 7.9.b), confirmant le réarrangement de matière des fils pour minimiser l'énergie du système et former une section plus arrondie. Dans le même temps, un bourrelet de près de 1 nm est observé aux bords des contacts (Fig. 7.9.c). Ceci est le signe d'un début de démouillage (Chap. 2).

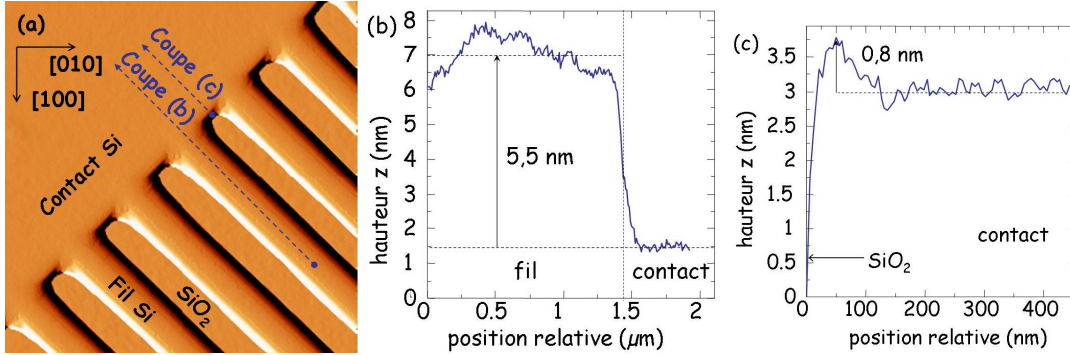


FIG. 7.9 – (a) Image AFM de $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$ acquise en mode « tapping » d'un réseau de nanofils simples, après un recuit de 2 min sous hydrogène à 800°C. (b) et (c) : coupes de l'image (a) suivant les pointillés.

Recuit à 850°C

Quand la température du recuit augmente (850°C), les fils simples et multiples restent solidaires des contacts (Figs. 7.5.e, 7.5.f et 7.10.a). Néanmoins, à cette température, un étranglement de 3 nm des fils est observé au voisinage des contacts (Fig. 7.10.b), ainsi qu'un bourrelet, de 3 nm également, signe du début de démouillage sur les bords des contacts (Figs. 7.10.b et 7.10.c). En comparant les Fig. (7.5.e) et Fig. (7.5.f), on s'aperçoit que les étranglements des fils empilés semblent plus importants que ceux des fils non empilés. Deux aspects participent à cette différence : (i) l'instabilité se développe plus rapidement sur les fils libres car ils sont

moins épais (30 nm), et (ii) le substrat permet un gain de stabilité des fils. Ces hypothèses seront discutées à la section 7.3.4.i.

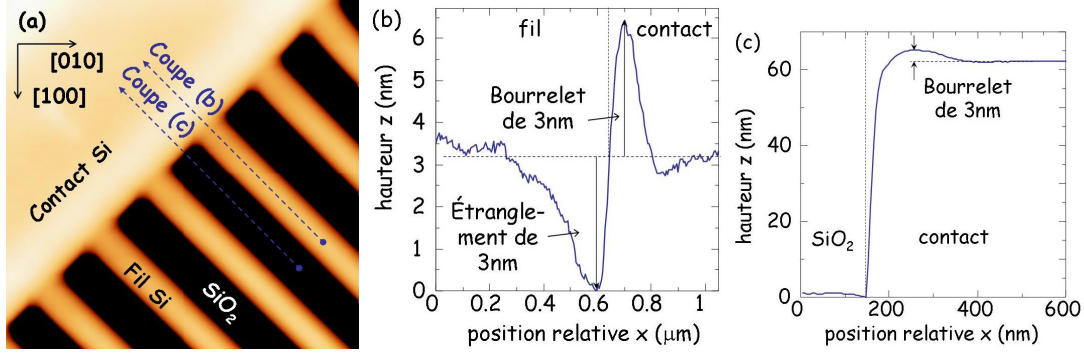


FIG. 7.10 – (a) Image AFM de $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$ acquise en mode « tapping » d'un réseau de nanofils simples, après un recuit de 2 min sous hydrogène à 850°C . (b) et (c) : coupes de l'image (a) suivant les pointillés.

Recuit à 900°C

La Fig. (7.11.a) montre qu'après un recuit de 2 min à 900°C sous hydrogène, les fils sont sectionnés par les extrémités et se rétractent des contacts. Ceci est vrai pour les fils simples (Fig. 7.5.g) et multiples (Fig. 7.5.h). De plus, notons que pour ce recuit, la section des fils est facettée Fig. (7.11.b). De façon similaire aux résultats présentés au Chap. 2, nous retrouvons un facettage avec la présence des plans $\{311\}$ et $\{111\}$, alors que le plan (001) n'est que peu représenté.

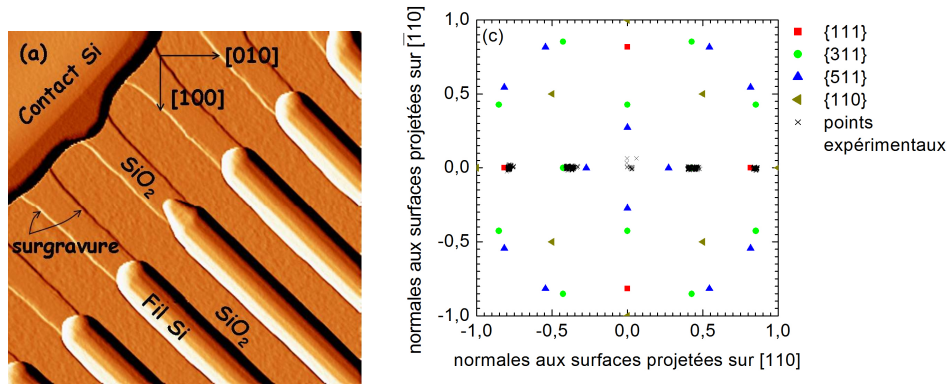


FIG. 7.11 – (a) Image AFM de $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$ acquise en mode « tapping » d'un réseau de nanofils simples, après un recuit de 2 min sous hydrogène à 900°C . (b) Figure de pôles d'un nanofil de l'image (a).

7.3 Discussion et comparaison des effets du recuit par des simulations MOVEFILM

Nous allons, dans un premier temps, comparer les trois effets du recuit que nous venons de voir, à savoir la diminution de la rugosité, l'arrondissement des fils et l'instabilité des

extrémités des fils, par le biais de simulations réalisées avec l'outil MOVEFILM. MOVEFILM n'étant à l'heure actuelle que 2D, nous n'avons pu simuler le système intégral des fils et des contacts. Néanmoins, dans un premier temps, nous avons conduit des simulations sur la section d'un fil en supposant une invariance par translation (de manière similaire au Chap. 3), pour étudier les cinétiques de lissage et d'arrondissement. Dans un second temps, nous avons simulé l'évolution de l'extrémité du fil proche du contact, en supposant cette fois une invariance par rotation autour de l'axe central du fil (les méthodes numériques de ce type de système seront développées au Chap. 8). Ces simulations permettent de découpler les phénomènes.

Nous allons voir que les simulations permettent d'ordonner chronologiquement les phénomènes. Précisons que, dans ces simulations, une augmentation de température correspond à une contraction de l'échelle des temps adimensionnalisée par rapport à l'échelle d'espace (Chap. 3). L'état du système après un recuit à 900°C par rapport à un recuit à 800°C ou 850°C peut donc être vu par simulation comme un état plus avancé dans le temps. Pour chacune des simulations suivantes, l'échelle d'espace a été adimensionnalisée par 20 nm, correspondant au rayon du fil équivalent après recuit r_{fil} . L'échelle de temps est donc adimensionnalisée par B/r_{fil}^4 , où B a été défini à la section 3.1 et évalué expérimentalement à l'Annexe E. Les facteurs d'adimensionnalisation sont conservés pour toutes les simulations de ce chapitre de manière à directement pouvoir comparer les temps caractéristiques des différents phénomènes. Les différents effets que nous allons discuter sont : la diminution de la rugosité (que nous appellerons « lissage »), le passage d'une géométrie quasi-rectangulaire à une géométrie circulaire (que nous appellerons « arrondissement »), et enfin la rupture des fils aux abords des contacts. Notre discussion portera aussi sur les différences de stabilité entre un fil suspendu et un fil sur SiO₂.

7.3.1 Diminution de la rugosité

Pour simuler l'atténuation de la rugosité des fils, nous avons supposé, qu'à l'état initial, la surface du fil est bruitée avec un rayon qui suit une loi normale d'écart type donné par la valeur expérimentale de rugosité.¹² De manière rigoureuse, il aurait fallu non pas simuler un bruit supposé de loi normale (c'est-à-dire avec une densité de probabilité gaussienne tant en espace qu'en fréquence) avec une variance donnée par l'expérience, mais plutôt ajuster toute la représentation spectrale expérimentale du bruit donné par la densité spectrale de puissance ou « PSD » pour « Power Spectral Density ». Selon notre méthode simplifiée, la fréquence représentative de la rugosité simulée est proche de $\frac{1}{2} \frac{n}{2\pi r_0}$, soit 0,4 nm⁻¹ pour un rayon initial r_0 de 20 nm et un nombre de points simulés n de 100, ce qui est du même ordre de grandeur que le nombre de points expérimentaux.¹³

La Fig. (7.12.a) rend compte du lissage progressif de la surface du nanofil par diffusion de surface. La section tend vers un disque et l'on peut considérer qu'au bout d'un temps adimensionnel de 10⁻³, la surface est quasiment lisse, l'énergie ayant quasiment atteint sa valeur finale (Fig. 7.12.b). Soulignons qu'en raison de l'étalement de la pointe, l'AFM est incapable de mesurer les composantes hautes fréquences de la rugosité, celles-là même qui influencent la

¹²Nous avons utilisé la propriété selon laquelle, si U_1 et U_2 sont deux variables aléatoires uniformes sur $[0;1]$, alors $X = \cos(2\pi U_1) \sqrt{-2\ln(U_2)}$ suit une loi normale centrée réduite, et donc $\bar{X} + \sigma X$ suit une loi normale de moyenne \bar{X} et de variance σ^2 (méthode de Box-Muller).

¹³Cette fréquence représentative de la rugosité simulée est très élevée mais notre but n'étant pas d'étudier de façon approfondie la diminution de la rugosité par diffusion de surface, nous nous sommes tenus à un traitement numérique extrêmement simple de la rugosité. Notre but est ici de tirer un temps caractéristique au-delà duquel la surface peut être considérée comme lisse.

mobilité des porteurs électriques [76]. Toutefois, les composantes hautes fréquences de la rugosité se lissent plus rapidement.¹⁴ En conséquence, dès qu'une baisse substantielle de rugosité est détectée par AFM, les fréquences élevées du spectre de rugosité devraient déjà être atténuées et nous pouvons donc nous attendre à un gain sur la mobilité des porteurs électriques par diminution de l'interaction entre les électrons et la rugosité de l'interface nanofil/oxyde de grille. Nous considérons donc que, pour notre problème, le temps adimensionnel de 10^{-3} constitue un ordre de grandeur du temps caractéristique du lissage du fil. Nous nous attendons qu'aux composantes de plus faibles fréquences correspondent des temps caractéristiques de lissage compris entre 10^{-3} et le temps d'arrondissement du fil que nous allons détailler à la section suivante.

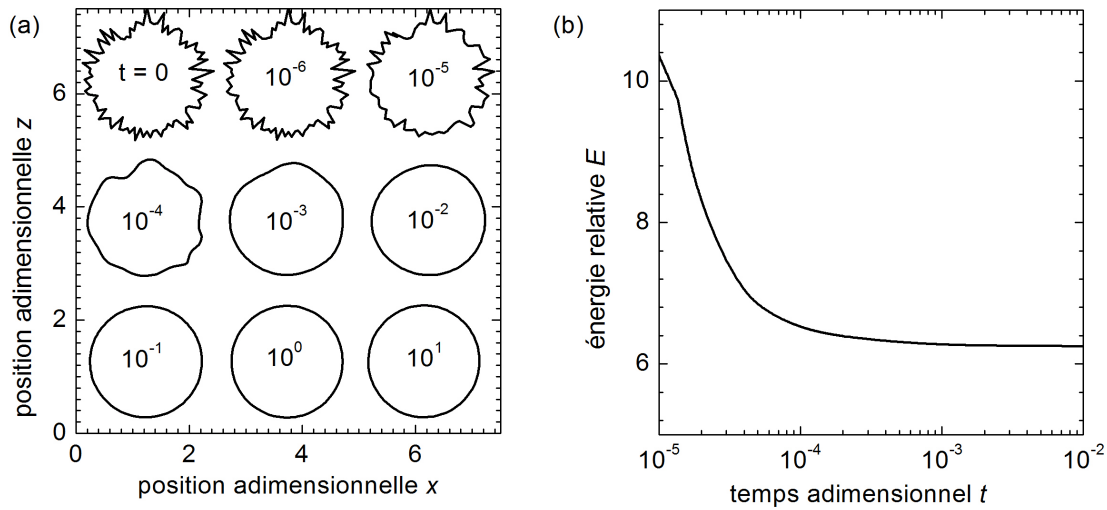


FIG. 7.12 – (a) Évolution au cours du temps de la section d'un fil de rugosité initiale équivalente à la rugosité expérimentale mesurée par AFM-3D. Les profils calculés aux différents temps ont été décalés par souci de lisibilité. (b) Variation temporelle de l'énergie de la surface du fil, associée à l'évolution en (a).

7.3.2 Arrondissement de la section des fils

Les évolutions d'un fil libre et d'un fil au contact d'un substrat sont respectivement présentées aux Figs. 7.13 et 7.16. Les facteurs de forme initiaux ont été respectés par rapport aux clichés TEM (Fig. 7.4). Notons, dans les deux cas, une diminution progressive de l'énergie des systèmes¹⁵ (Figs. 7.13.b et 7.16.b) signature de l'arrondissement de la section des fils (Figs. 7.13.a et 7.16.a). Au-delà d'un temps caractéristique, l'énergie globale devient constante et les sections ont atteint leur état d'équilibre en forme de disque pour les fils libres et de demi-disque pour les fils sur oxyde, en supposant un angle de contact de 90° . Les temps caractéristiques adimensionnels respectifs sont de 0,1 et 1,0. Ces temps sont largement supérieurs

¹⁴Nous avons vérifié que rajouter aléatoirement des points de simulation, ce qui revient à augmenter les fréquences représentatives de la rugosité simulée, a pour conséquence d'augmenter la vitesse de mise à l'équilibre.

¹⁵En l'absence de contrainte mécanique, l'énergie totale est prise comme l'intégrale, sur l'abscisse curviligne définissant la surface, de l'énergie de surface ici isotrope. L'énergie adimensionnelle du système se réduit donc à la longueur de la surface multipliée par l'énergie de surface.

au temps caractéristique de lissage des fils, prouvant que l'arrondissement des fils est un phénomène plus lent que la diminution de la rugosité.¹⁶ Précisons également que le fil sur oxyde étant plus épais, sa mise à l'équilibre est plus lente. Cet effet est confirmé par les clichés TEM (Fig. 7.4), où l'on voit que le fil sur oxyde n'a pas encore tout à fait atteint sa forme d'équilibre alors que les fils libres sont parfaitement cylindriques.

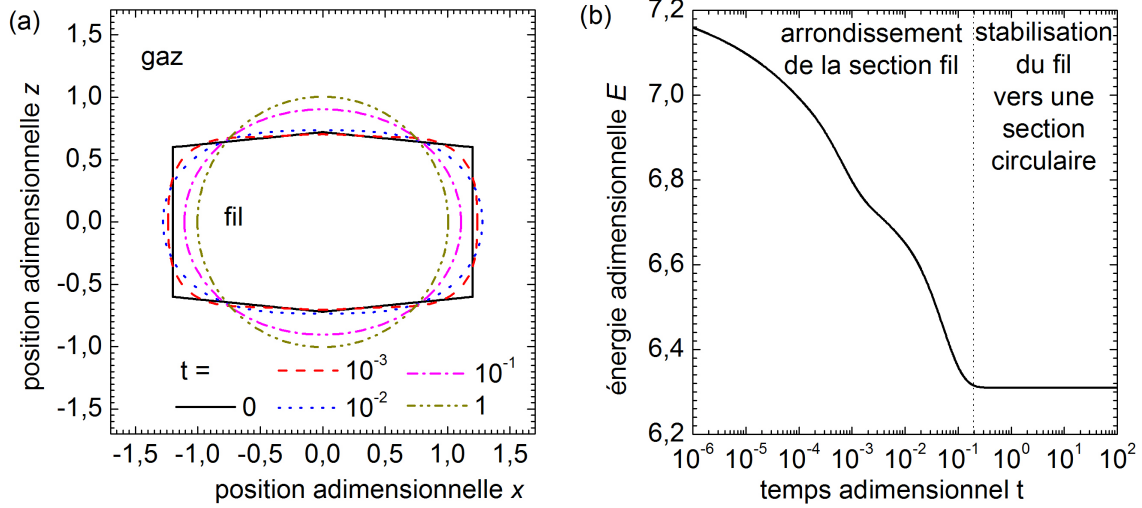


FIG. 7.13 – (a) Évolution au cours du temps de la section d'un fil libre, dont la forme initiale quasiment rectangulaire est à l'image de son état après la gravure SiGe. (b) Variation temporelle de l'énergie de la surface du fil, associée à l'évolution en (a).

7.3.3 Rupture des fils

La Fig. (7.15.a) montre l'évolution, par simulation, du profil du nanofil proche du contact, où l'on a supposé une invariance par rotation selon l'axe du nanofil (axe de révolution indiqué sur la Fig. 7.15.a). Le contact est supposé infini dans le demi-espace $z > 0$, à l'image d'un réservoir de matière, et le fil est supposé de longueur infinie pour $z < 0$. La présence du contact occasionne un étranglement à une distance de l'ordre du diamètre du fil, en bon accord avec l'expérience. Dès que l'on s'éloigne de quelques unités de longueur du contact selon r , la surface du contact n'est que peu modifiée. On s'attend donc à ce que des fils disposés en réseau, dont le pas entre les fils est supérieur ou égal à 6 fois le rayon des fils, n'interagissent pas entre eux pendant le recuit. De même, les instabilités se développant aux deux extrémités d'un fil dont la longueur est 8 fois supérieure au rayon, sont découplées. Le temps adimensionnel caractéristique de la rupture du fil lié à l'étranglement est d'une unité, soit quelque fois le temps de mise à l'équilibre de la section d'un tel fil et 1000 fois supérieur au lissage de sa rugosité.

¹⁶À la limite, nous pouvons considérer l'arrondissement des fils comme un lissage d'une rugosité de fréquence équivalente à la moitié de la circonférence du fil.

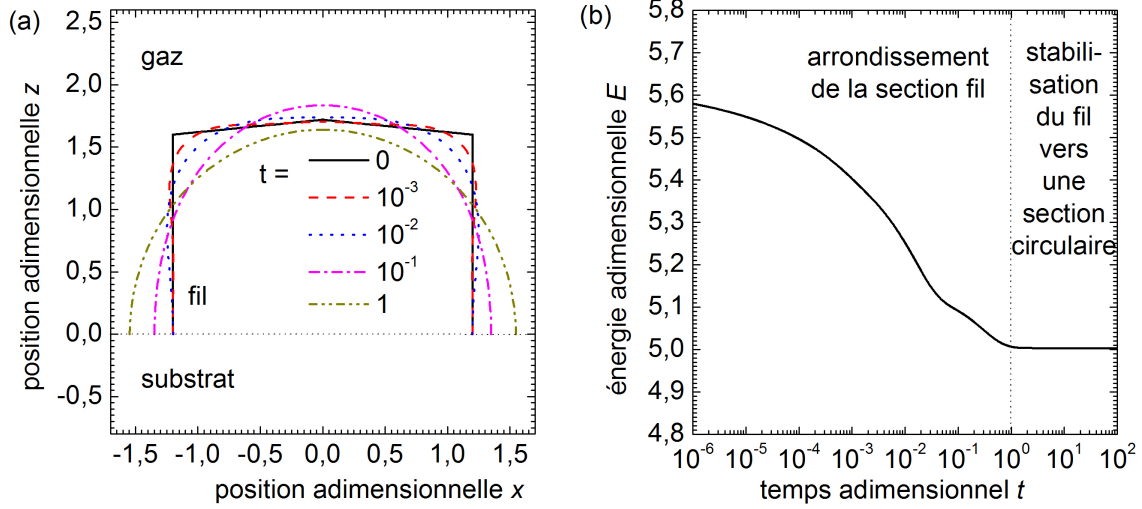


FIG. 7.14 – (a) Évolution au cours du temps de la section d'un fil au contact de l'oxyde, dont la forme initiale presque rectangulaire est à l'image de son état après gravure SiGe. Les énergies de surface et d'interface, prises comme paramètres de simulation, correspondent à un angle au point triple de $\alpha = 90^\circ$. (b) Variation temporelle de l'énergie de la surface du fil, associée à l'évolution en (a).

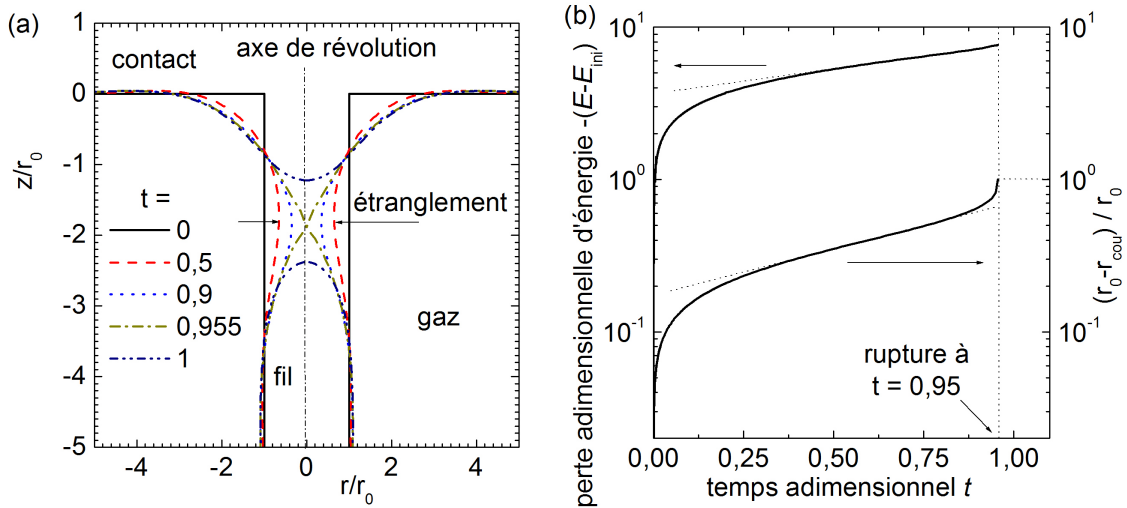


FIG. 7.15 – (a) Évolution par simulation du profil du nanofil proche du contact, où l'on a supposé une invariance par rotation autour de l'axe du nanofil (axe de révolution). (b) Variation de l'énergie et du rayon au niveau de l'étranglement r_{cou} jusqu'à la rupture fil/contact.

7.3.4 Impact technologique

(i) Différence de stabilité entre les fils empilés ou non

L'outil de simulation MOVEFILM, étant à l'heure actuelle 2D, ne permet pas de faire de simulation de la rupture des fils qui sont au contact du SiO₂. Néanmoins, nous pouvons faire les constatations suivantes.

La Fig. (7.16) montre l'évolution d'un fil en contact avec l'oxyde et dont la quantité de matière est moitié moindre par rapport à un fil suspendu simulé sur la Fig. (7.13). Nous constatons que pour un angle au point triple α de 90°, les évolutions de ces deux cas sont strictement identiques et que l'état d'équilibre est atteint au même temps. Pour cet angle particulier, le substrat n'applique pas de force capillaire supplémentaire au point triple par rapport à une condition de symétrie, alors qu'un angle différent tend à tirer d'un côté ou de l'autre le point triple. Cet effet s'explique aisément en s'apercevant que l'expression mathématique du potentiel au point triple (§ B.1) pour $\alpha = 90^\circ$ est équivalente à une condition de symétrie. On comprend alors que le substrat ne permet pas de gagner en stabilité 2D si $\alpha \approx 90^\circ$. Ces calculs 2D prouvent donc que si la section du fil inférieur au contact du SiO₂ se met plus lentement à l'équilibre (Figs. 7.4, 7.13 et 7.14), ce n'est pas tant du fait du contact avec le substrat que par la différence d'épaisseur initiale des fils. Nous en tirons deux conclusions technologiques. D'une part, pour que le temps d'arrondissement des fils libres soit le plus faible possible, il faut que leur forme initiale soit la plus compacte possible, c'est-à-dire que leur épaisseur soit sensiblement égale à leur largeur. D'autre part, pour obtenir un temps d'arrondissement identique entre les fils suspendus et sur SiO₂, le fil sur oxyde doit avoir une épaisseur initiale deux fois plus petite que les fils suspendus, ceci pour une même largeur.

De plus, le substrat peut apporter un gain de stabilité vis-à-vis des instabilités 3D de type perlage. En effet, Mc Callum *et al.* [31] ont démontré par calcul, qu'un fil infini de matière se déstabilise en agglomérats plus lentement quand il est au contact d'un substrat. Par exemple, pour un fil de Si sur SiO₂ avec un angle de contact d'environ 90°, le taux de croissance des instabilités de perlage est 4 fois plus faible que ce même fil libre, ce qui prouve que le substrat a un effet stabilisant. Ces calculs 3D vont dans le sens de l'expérience où l'étranglement des fils sur SiO₂ semble être moins marqué (Figs. 7.5.e et 7.5.f). De façon générale, nous verrons au chapitre suivant que les instabilités des systèmes axisymétriques (présentant une invariance par rotation) sont plus marquées et se développent plus rapidement que pour les systèmes infinis dans une direction (invariants par translation).

(ii) Conséquences de l'étranglement

Au vu des temps caractéristiques des phénomènes étudiés, nous remarquons que si nous voulons obtenir un fil de section circulaire par recuit, tout en maintenant son intégrité, la fenêtre technologique du temps de recuit est restreinte.

Soulignons que l'étranglement augmente exponentiellement dans le temps (Fig. 7.15.b), une faible dispersion technologique sur le rayon initial des fils obtenus après lithographie entraîne donc une forte dispersion sur l'amplitude de l'étranglement engendré lors du recuit.

Nous pouvons également évaluer l'impact de l'étranglement sur le fonctionnement d'un dispositif de type MOS. En considérant un transport surfacique des porteurs de charge le long du fil, la variation relative de résistance $\Delta R/R$ du fil est égale au rapport de l'amplitude de l'étranglement sur le rayon du fil : $\Delta r_{fil}/r_{fil}$. À un temps adimensionnel de 0,1, permettant d'arrondir correctement les fils, le rayon du fil au niveau de l'étranglement a chuté de 15 %. On

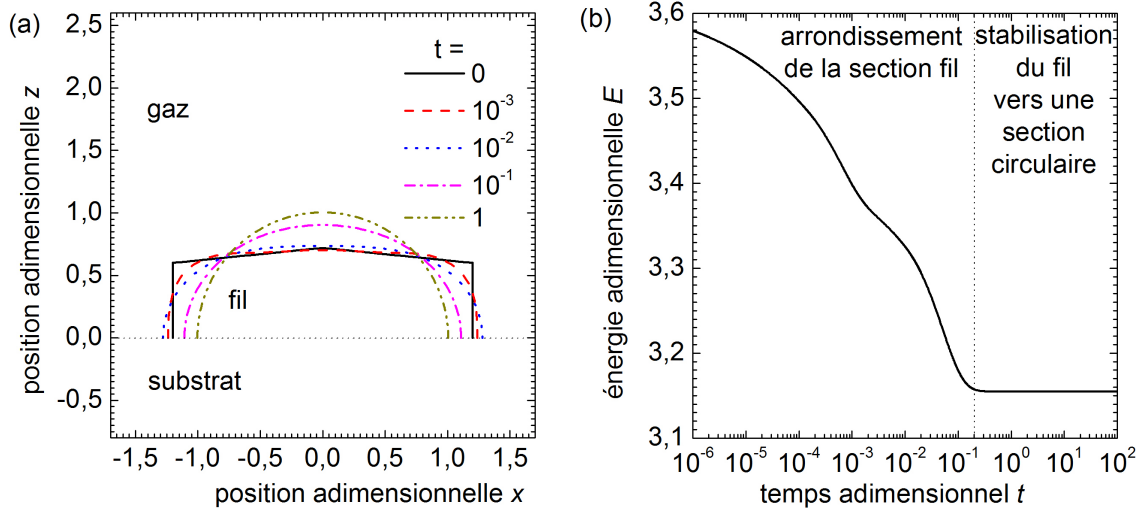


FIG. 7.16 – (a) Évolution au cours du temps de la section d'un fil au contact de l'oxyde, dont la forme initiale presque rectangulaire correspond à la moitié d'un fil suspendu (Fig. 7.13). Les énergies de surface et d'interface, prises comme paramètres de simulation, correspondent à un angle au point triple de $\alpha = 90^\circ$. (b) Variation temporelle de l'énergie de la surface du fil, associée à l'évolution en (a).

s'attend donc dans ce cas à une augmentation de la résistance d'accès de 15 %. Cet effet est encore plus marqué si l'on considère un transport électronique volumique d'un fil très mince, la variation relative de résistance devenant égale à $2\Delta r_{fil}/r_{fil}$.

Conclusion

Pour améliorer la performance de transistors à nanofils, il est nécessaire de maîtriser la géométrie des fils étant donné qu'ils en constituent le canal. Nous cherchons donc à diminuer leur rugosité pour augmenter la mobilité des porteurs de charge ainsi qu'à arrondir leur section pour éviter la dispersion de la tension de déclenchement des transistors. Même si le recuit H_2 est une technique prometteuse pour lisser les surfaces des nanofils ou de tout autre système en Si, une attention particulière doit être portée sur les conditions du recuit, de manière à éviter de développer un étranglement proche de l'extrémité des fils, qui a des conséquences directes sur le fonctionnement des dispositifs à nanofils. Cette instabilité est la principale limitation du recuit hydrogène sur les nanofils. L'analyse des rugosités, tant expérimentale que par simulation, montre qu'une diminution de la rugosité peut être obtenue avant le développement d'effet indésirable par diffusion de surface. En effet, nous quantifions, par AFM, une baisse de la rugosité d'un facteur 1,5 pour un recuit de 2 minutes à $800^\circ C$ alors que les profils moyennés n'ont que peu évolué. À $850^\circ C$, la diminution de la rugosité atteint un facteur 2 mais l'étranglement à l'extrémité des fils commence à se faire ressentir conduisant à une augmentation attendue des résistances d'accès. En conclusion, si une diminution de la rugosité est recherchée, le recuit constitue une bonne solution technologique. En revanche, un arrondissement voulu des fils est critique, étant donné que le phénomène de rupture aux extrémités des fils intervient seulement un ordre de grandeur après l'arrondissement des fils. À $900^\circ C$, les structures deviennent facettées, signe d'une mise à l'équilibre de la surface, mais les fils sont

sectionnés. L'arrondissement peut être anticipé si l'état initial, après gravure Si/Ge, se rapproche d'un fil de section carrée. Ainsi, l'arrondissement du fil peut être attendu à un temps de plus d'un ordre de grandeur avant la rupture du fil. Cette étude montre la complémentarité entre les techniques de microscopie et prouve la faisabilité de la quantification, par AFM-3D, de la modification des rugosités par recuit. De plus, notre analyse numérique des évolutions morphologiques de la diffusion de surface semble pertinente et nous permet de conseiller les technologues.¹⁷

¹⁷Cette étude nous assure la solidité de l'outil numérique et nous permet de s'appuyer dessus pour proposer de nouvelles structures. Un brevet est en cours de rédaction sur des structures innovantes à nanofils.

Chapitre 8

Simulation de systèmes axisymétriques

Introduction

L'étude de systèmes à symétrie de révolution, comme les nanofils développés au chapitre précédent, nous a amené à développer l'outil numérique MOVEFILM en géométrie 2D-axisymétrique, permettant ainsi la simulation des systèmes invariants par rotation autour d'un axe. Dans ce chapitre, nous reprendrons la formulation mathématique dans une modélisation 2D-axisymétrique (§ 8.1). Plusieurs objets seront étudiés pour différentes conditions aux limites : tout d'abord le cas des fils infinis et semi-infinis sera traité (§ 8.2), puis le comportement des puits circulaires uniques (§ 8.3) et multiples (§ 8.4) sera comparé à celui de tranchées.¹

8.1 Modèle mathématique

Jusqu'à présent, seuls des systèmes 2D invariants par translation selon la direction perpendiculaire au plan de simulation ont été simulés. Dans ce chapitre, nous considérons des systèmes axisymétriques, c'est-à-dire invariants par rotation autour d'un axe. Nous utiliserons donc les coordonnées cylindriques. La géométrie étant indépendante de l'angle azimutal, les coordonnées sont réduites aux coordonnées polaires (r, z) (Fig. 8.1). Dans ce chapitre, les systèmes ne sont pas contraints et l'énergie de surface est isotrope.

Pour tenir compte de la troisième direction des systèmes axisymétriques, de façon générale, les grandeurs que sont le potentiel, le flux et l'incrément de matière, sont multipliées par la circonférence locale $2\pi r$, rendant ainsi l'effet de la troisième direction dépendante des coordonnées du point considéré. Ceci fait la différence mathématique essentielle avec le cas 2D-cartésien.²

¹Le contenu de ce chapitre a donné lieu à des brevets en cours de dépôt, nous détaillerons les résultats obtenus dans la mesure où ceux-ci n'entrent pas en conflit avec la procédure de dépôt de ces brevets.

²En 2D-cartésien (Chap. 3), les grandeurs que sont le potentiel, le flux et l'incrément de matière, sont multipliées par une distance unitaire indépendante des coordonnées des points, pour simuler la troisième direction.

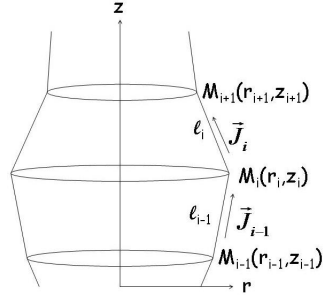


FIG. 8.1 – Schéma du système axisymétrique proche du point M_i . J_{i-1} (respectivement J_i) est le flux du point M_{i-1} vers M_i (resp. M_i vers M_{i+1}). ℓ_{i-1} (respectivement ℓ_i) est la longueur entre les points M_{i-1} et M_i (resp. M_i et M_{i+1}).

8.1.1 Calcul des potentiels

Selon la méthode de calcul du potentiel développée au Chap. 3,³ nous démontrons à l'Annexe A.3 que le potentiel du point $M_i(r_i, z_i)$, adjacent aux points $M_{i-1}(r_{i-1}, z_{i-1})$ et $M_{i+1}(r_{i+1}, z_{i+1})$, prend la forme :

$$\mu_i = 3\gamma\Omega^0 \left\{ \frac{K_{2,i} \left[\frac{r_{i+1}^2 - r_i^2}{\ell_i} - \frac{r_i^2 - r_{i-1}^2}{\ell_{i-1}} - \ell_i - \ell_{i-1} \right] + K_{1,i} \left[\frac{1}{\ell_i} (r_{i+1} + r_i)(z_{i+1} - z_i) - \frac{1}{\ell_{i-1}} (r_i + r_{i-1})(z_i - z_{i-1}) \right]}{K_{2,i} [(z_{i+1} - z_i)(2r_i + r_{i+1}) + (z_i - z_{i-1})(2r_i + r_{i-1})] + K_{1,i} [(r_{i-1} - r_{i+1})(r_{i+1} + r_i + r_{i-1})]} \right\} \quad (8.1)$$

où :

$$K_{1,i} = (r_{i+1} - r_{i-1})(r_{i+1} + r_i + r_{i-1}) \quad (8.2)$$

$$K_{2,i} = -2r_i(z_{i+1} - z_{i-1}) + z_i(r_{i+1} - r_{i-1}) - z_{i+1}r_{i+1} + z_{i-1}r_{i-1} \quad (8.3)$$

Cette expression du potentiel μ_i du point M_i , utilisée dans la version 2D-axisymétrique du code MOVEFILM, ne dépend que des coordonnées des points M_{i-1} , M_i et M_{i+1} , de l'énergie de surface γ et du volume atomique de référence (non contraint) Ω^0 .

8.1.2 Calcul des flux

Le flux de matière J_i allant de $M_i(r_i, z_i)$ vers $M_{i+1}(r_{i+1}, z_{i+1})$, à travers la section $2\pi \frac{r_i + r_{i+1}}{2}$ est calculé comme la différence finie des potentiels des points correspondants, et prend la même expression que dans le cas d'un système 2D-cartésien (Chap. 3) :

$$J_i = - \left(\frac{D_s n_s}{k_B T} \right) \frac{\mu_{i+1} - \mu_i}{\ell_i}, \quad (8.4)$$

où nous rappelons que D_s , n_s , $k_B T$ et ℓ_i sont respectivement le coefficient de diffusion de surface, le nombre d'atomes par unité de surface, l'énergie thermique et la distance entre M_i et M_{i+1} .

³ Calcul de la variation d'énergie de Gibbs \mathcal{G} et de la variation du volume de matière suite à un déplacement infinitésimal du point suivant la perpendiculaire à la courbe iso-matière, voir Annexe A.

8.1.3 Calcul des incréments de matière

L'incrément de matière δN_i arrivant au point M_i , est constitué de la somme algébrique des intégrales des flux sur les contours de longueur $\pi(r_{i-1} + r_i)$ (flux provenant de M_{i-1}) et $\pi(r_i + r_{i+1})$ (flux provenant de M_{i+1}). L'incrément de matière δN_i au point M_i est donc :

$$\delta N_i = \pi [(r_{i-1} + r_i)J_{i-1} - (r_i + r_{i+1})J_i] \cdot dt \quad (8.5)$$

8.1.4 Calcul des déplacements

Comme développé au Chap. 3, les points sont déplacés proportionnellement aux incréments de matière δN_i dans la direction \vec{N}_i perpendiculaire à la courbe iso-matière passant par M_i , et d'une faible quantité dans la direction \vec{T}_i parallèle à cette même courbe iso-matière, pour des raisons de stabilité numérique (§ 3.2.1.iv). Les coordonnées du repère local (\vec{N}_i, \vec{T}_i) sont calculées en différenciant le volume $V_{i-1} + V_i$ associé au point M_i , par rapport aux coordonnées du point M_i , où V_i est le volume allant de la cote z_i à la côte z_{i+1} (Annexe A.3).

Dans un premier temps, le point M_i est déplacé de la quantité $\vec{\delta M}_i = (\delta r_i, \delta z_i)$ perpendiculairement à \vec{T}_i , d'une quantité respectant la conservation de la quantité de matière. Les quantités δr_i et δz_i sont donc calculées par les équations :

$$\vec{\delta M}_i \cdot \vec{T}_i = 0 \quad (8.6)$$

$$-\Omega^0 \delta N_i = dV_{i-1} + dV_i \quad (8.7)$$

Après quelques développements, nous obtenons :

$$\delta r_i = \frac{3\Omega^0 \delta N_i}{\pi} \frac{1}{\frac{N_{z,i}}{N_{r,i}} K_{1,i} + K_{2,i}} \quad (\text{si } N_{r,i} \neq 0, 0 \text{ sinon}) \quad (8.8)$$

$$\delta z_i = \frac{3\Omega^0 \delta N_i}{\pi} \frac{1}{K_{1,i} + \frac{N_{r,i}}{N_{z,i}} K_{2,i}} \quad (\text{si } N_{z,i} \neq 0, 0 \text{ sinon}), \quad (8.9)$$

où $(N_{r,i}, N_{z,i})$ sont les coordonnées du vecteur \vec{N}_i :

$$\vec{N}_i = \begin{pmatrix} N_{r,i} \\ N_{z,i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-K_{2,i}}{\sqrt{K_{1,i}^2 + K_{2,i}^2}} \\ \frac{-K_{1,i}}{\sqrt{K_{1,i}^2 + K_{2,i}^2}} \end{pmatrix} \quad (8.10)$$

Dans un second temps, pour gagner en stabilité numérique, de la même manière que pour les systèmes 2D-cartésiens (§ 3.2.1.iv), le point M_i est déplacé selon la tangente à la courbe iso-matière, de la quantité $h f_s \vec{T}_i$, où nous rappelons que h est la distance de M_i à la médiane de $[M_{i-1}, M_{i+1}]$ et f_s est un facteur de proportionnalité donné par l'utilisateur.⁴

Les conditions aux limites de systèmes 2D-axisymétriques ne sont pas détaillées. Elles apparaissent comme évidentes à partir des conditions aux limites de systèmes 2D-cartésiens,

⁴Le déplacement tangentiel se faisant suivant la tangente à la courbe iso-matière, la matière est conservée à l'ordre un, en chaque point et à chaque pas de temps. Pour vérifier exactement la conservation de la masse, il suffit d'intégrer le déplacement transverse dans l'Éq. (8.6) et de recalculer δr_i et δz_i à l'aide du système d'équations modifiées (8.6) et (8.7).

en utilisant l'analyse du potentiel en 2D-axisymétrie. Nous donnons tout de même l'expression du potentiel sur le point triple :

$$\mu_0 = 3 \frac{(\frac{r_1^2 - r_0^2}{\ell_0} - \ell_0)\gamma + \text{sgn}(z_0 - z_1)2r_0(\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film})}{(z_1 - z_0)(2r_0 + r_1)}, \quad (8.11)$$

où $\text{sgn}(z_1 - z_0)$ vaut $+1$ si $z_1 > z_0$ et -1 sinon. Dans la section suivante, nous validerons ce développement en traitant les instabilités dites de « perlage » [77].

8.2 Simulation de fils infinis et semi-infinis

Nous allons commencer par développer l'évolution de systèmes cylindriques finis et semi-infinis (§ 8.2), de manière à appréhender l'influence des différentes conditions aux limites sur l'instabilité dite de perlage. Ensuite, la section 8.3 traitera des systèmes finis, où le couplage entre les extrémités du système devient important et où la phénoménologie dépend du facteur de forme.

8.2.1 Fil infini : instabilité de perlage

Lord Rayleigh a démontré, pour des systèmes fluides non visqueux, qu'un fil infini est métastable et se fragmente en boules (gouttes ou agglomérats dans le cas de systèmes respectivement fluides ou solides). Plus récemment, cette analyse a été appliquée à des systèmes solides par Nichols et Mullins [78]. Les effets non-linéaires de cette instabilité ont ensuite été étudiés par Choy *et al.* [79]. Bien que Rayleigh lui-même attribue la découverte de cet effet à Plateau [80,81], la communauté scientifique parle généralement de l'« instabilité de Rayleigh ». Nous la désignerons par « l'instabilité de perlage ».

L'instabilité de perlage nous permet de valider simplement notre code numérique. Nous allons commencer par donner succinctement les équations analytiques d'où se dégagent les grandeurs qui seront comparées aux résultats de simulations. Nous supposons un fil infini de rayon r_0 dont la surface est faiblement perturbée. La perturbation peut se décomposer en une série de perturbations sinusoïdales de longueur d'onde λ , où les fonctions de base prennent la forme :

$$r(z, t) = r_0 + a(t) \cos\left(\frac{2\pi z}{\lambda}\right), \quad (8.12)$$

où $a(t)$ est l'amplitude de la perturbation, valant initialement a_0 . Une longueur d'onde constante est compatible avec l'équation de la diffusion de surface dans le cas des faibles courbures (Éq. 3.8), et cette équation conduit à une évolution exponentielle de la perturbation :

$$a(t) = a_0 \exp(\nu t), \quad (8.13)$$

où le taux de croissance ν dépend de la longueur d'onde λ par la relation :

$$\nu = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 B \left[\frac{1}{r_0^2} - \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \right], \quad (8.14)$$

où B est le facteur d'adimensionnalisation (Annexe E).⁵ Cette relation est tracée à la Fig. (8.2), où il est illustré que ν s'annule pour la longueur d'onde critique de $\lambda_{c,inf} = 2\pi r_0$. Ainsi,

⁵Notons que dans le cas où $r_0 \rightarrow \infty$, nous retrouvons le cas 2D-cartésien avec le taux de croissance de l'Éq. (3.20). Nous voyons donc qu'en 2D-axisymétrie, contrairement au cas 2D-cartésien, la troisième direction intervient par l'intermédiaire de la distance des points à l'axe de symétrie (r_0).

les perturbations de longueurs d'onde λ inférieures à $\lambda_{c,inf}$ présentent des facteurs de croissance ν négatifs : ces perturbations s'amenuisent dans le temps. A l'inverse, les perturbations de longueurs d'onde supérieures à $\lambda_{c,inf}$ présentent des facteurs de croissance positifs : ces perturbations augmentent exponentiellement dans le temps. Notons la valeur particulière de $\lambda_{m,inf} = 2^{3/2}\pi r_0 \approx 8,89$ correspondant au maximum du taux de croissance valant alors $\frac{B}{4r_0^4}$.

Pour simuler cet effet, un bruit numérique aléatoire d'une faible amplitude est initialement imposé comme état initial à la surface d'un cylindre lisse.⁶ Cette surface bruitée évolue dans le temps, et il se dégage une longueur d'onde particulière valant $\lambda_{m,inf}$ à $\pm 5\%$, comme prédit par la théorie et illustré à la Fig. (8.3). De plus, nous trouvons numériquement un taux de croissance relatif $\nu/(B/r_0^4) = 0,251$ en très bon accord avec la valeur analytique égale à $1/4$. Cette adéquation entre les valeurs obtenues sous MOVEFILM et celles tirées des approches analytiques valide le code MOVEFILM en 2D-axisymétrie.

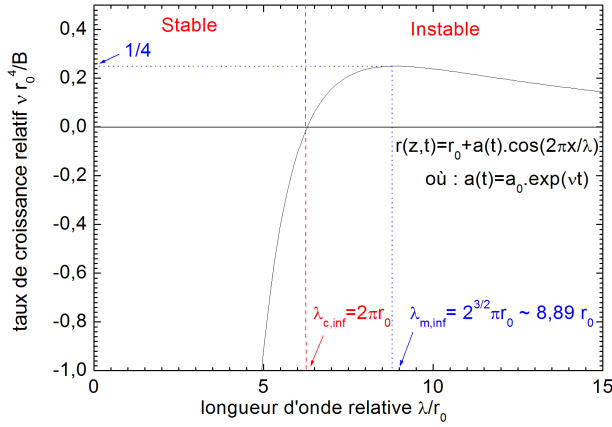


FIG. 8.2 – Taux de croissance relatif théorique $\nu r_0^4/B$ d'une perturbation sinusoïdale de longueur d'onde λ d'un fil infini, en fonction de λ .

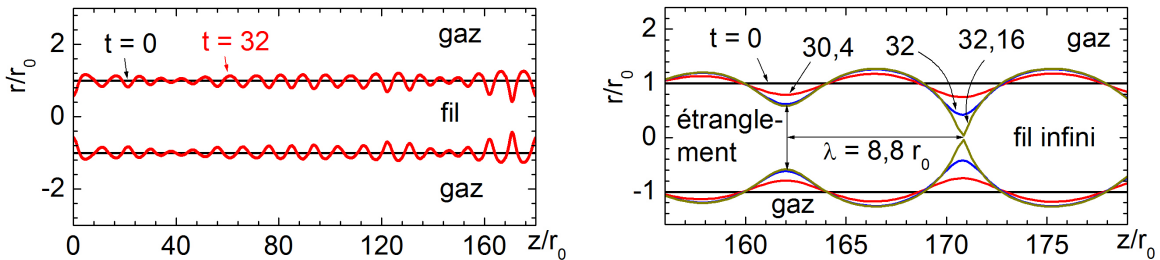


FIG. 8.3 – Développement d'instabilités à la surface d'un fil infini initialement rugueux. (a) : Vue large, (b) : Zoom sur l'étranglement majeur.

8.2.2 Fil semi-infini avec une extrémité libre

Les conditions aux limites utilisées pour simuler un fil semi-infini sont d'un côté une condition de symétrie selon un plan passant par $(0, z)$, et de l'autre une condition infinie

⁶Les points sont tirés aléatoirement avec une probabilité uniforme d'apparaître entre $r_0 - \frac{\Delta r}{2}$ et $r_0 + \frac{\Delta r}{2}$, où l'amplitude Δr du bruit est fixé à 0,2 % de r_0 .

simulée en rajoutant des points au fur et à mesure que l'instabilité affecte cette extrémité du fil.

À la différence de l'instabilité de perlage où le fil se déstabilise de tout son long, le fil semi-infini se fragmente préférentiellement par l'extrémité libre (Fig. 8.4). De plus, le temps caractéristique de formation d'agglomérats est de $t_{f,semi-inf} = 4,70 r_0^4/B$ (Fig. 8.5.a), alors qu'il est de l'ordre de $30r_0^4/B$ pour les instabilités de perlage. Alors que les temps de formation d'agglomérats sont différents de plus d'un facteur 6 entre un fil infini et un fil semi-infini, les distances inter-agglomérats sont quasiment identiques. En effet, la distance entre les agglomérats dans le cas d'un fil semi-infini est de $\lambda_{m,semi-inf} = 8,21r_0$, ce qui est à comparer à $\lambda_{m,inf} = 8,89$. En conséquence, les volumes $\pi r_0^2 \lambda_{m,semi-inf} = 25,8r_0^3$ des agglomérats formés aux extrémités d'un fil sont du même ordre de grandeur que le volume $\pi r_0^2 \lambda_{m,inf} = 27,9r_0^3$ des agglomérats formés par l'instabilité de perlage. D'après l'étude des temps et longueurs caractéristiques de formation d'agglomérats, nous en déduisons qu'au-delà d'une longueur de $\lambda_{m,semi-inf} t_{f,inf}/t_{f,semi-inf} = 56r_0$ de l'extrémité du fil, le fil se déstabilise plus tôt par perlage que par détachement par l'extrémité. En d'autres termes, l'instabilité due à la fluctuation de la surface du fil est prépondérante au-delà d'une distance de l'extrémité du fil égale à 56 fois le rayon du fil r_0 . Enfin, précisons que le taux de croissance ν est de 0,578 pour un fil semi-infini, c'est-à-dire plus du double par rapport à l'instabilité de perlage.

Nous pouvons comparer un fil semi-infini (système 2D-axisymétrique) à un plan semi-infini libre (2D-cartésien). Le cas d'un plan semi-infini libre d'épaisseur H revient à simuler un plan semi-infini d'épaisseur $H/2$ sur un substrat avec un angle d'équilibre de $\alpha = 90^\circ$.⁷ Nous nous retrouvons donc dans le cas du démouillage d'un film présenté au Chap. 3. Nous nous apercevons que les temps et longueurs caractéristiques sont nettement inférieurs pour un fil semi-infini par rapport à un plan semi-infini. Au vu des simulations de ce chapitre, nous verrons que cette remarque peut s'étendre à tout système 2D-axisymétrique comparé à son équivalent en 2D-cartésien. En effet, la troisième direction non simulée des systèmes 2D-axisymétriques favorise le développement des instabilités. La différence se voit sur l'expression des potentiels⁸ et sur les quantités de matière déplacée.⁹ Une analyse dimensionnelle sur les potentiels et quantités de matière déplacée en 2D-axisymétrie, amène à une vitesse de déstabilisation proportionnelle à l'amplitude de la perturbation (aux faibles amplitudes). En revanche, la troisième direction est complètement transparente pour les systèmes 2D-cartésiens et l'évolution des grandeurs caractéristiques dépend seulement des deux dimensions simulées.¹⁰

⁷Pour s'en rendre compte, il suffit de regarder l'expression du potentiel sur le plan de symétrie comparé au potentiel sur le point triple avec comme condition une énergie d'interface $\gamma_{sub/film}$ égale à l'énergie de surface du substrat libre γ_{sub} .

⁸En effet, la troisième direction de systèmes 2D-axisymétriques rajoute le terme déstabilisant $\frac{\Omega_0 \gamma}{r}$ (où r est la distance à l'axe de symétrie, voir la dernière remarque de l'Annexe A) dans l'expression du potentiel; soit $\frac{\Omega_0 \gamma}{r_0 + a}$ où r_0 est le rayon de référence et a l'amplitude de la perturbation, ce qui se réduit au premier ordre à $\Omega_0 \gamma (r_0 - a)$ pour des faibles amplitudes de perturbation par rapport à r_0 . Le potentiel est donc d'autant plus élevé que la distance de la surface libre à l'axe est faible. La vitesse de déstabilisation, proportionnelle au gradient surfacique des potentiels est donc proportionnelle à l'amplitude de la perturbation.

⁹En 2D-axisymétrie, la quantité de matière à déplacer pour qu'une couche dz de matière diminue de la section r à $r - dr$ est de $2\pi r dr dz$ et est donc proportionnelle à l'amplitude de la perturbation.

¹⁰Nous avons vu (Chap. 3), que hors élasticité, la fragmentation des systèmes 2D-cartésiens est beaucoup plus lente car la valeur du potentiel ne dépend pas de l'épaisseur du film et car les quantités de matière à déplacer sont de plus en plus grandes de part la croissance des bourrelets. En 2D-cartésien, les profils deviennent rapidement homothétiques entre deux temps. La vitesse d'évolution est proportionnelle à $t^{-3/4}$ et tend donc vers 0 pour t tendant vers l'infini.

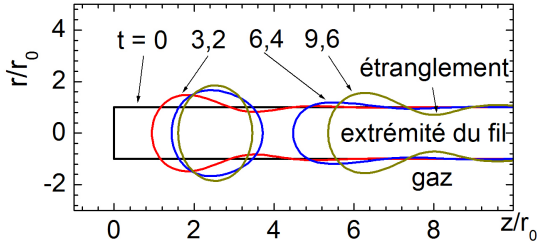


FIG. 8.4 – Développement d'instabilités à l'extrémité d'un fil semi-infini. Il se forme un étranglement puis un détachement de matière. Ce schéma de la dynamique est ensuite répété.

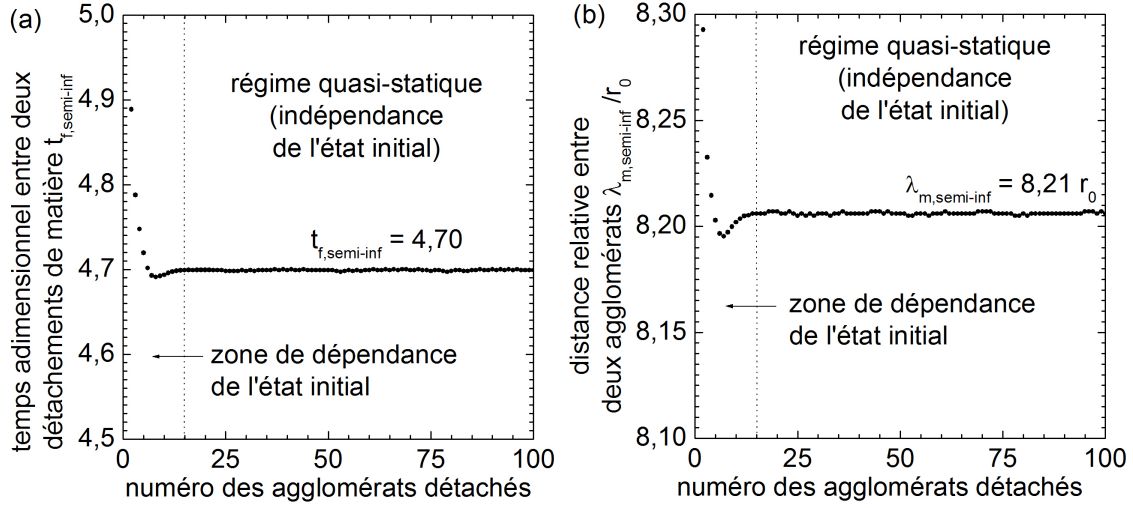


FIG. 8.5 – Distance relative entre deux agglomérats $\lambda_{m,semi-inf}/r_0$ et temps relatif $t_{f,semi-inf}$ entre deux détachements de matière en fonction du numéro de l'agglomérat détaché à partir de l'extrémité d'un fil semi-infini. L'état quasi-statique est obtenu au bout d'une quinzaine de détachements d'agglomérats. Au-delà, le système est indépendant de l'état initial.

8.2.3 Fil semi-infini avec une extrémité en contact avec un réservoir de matière

Les conditions aux limites utilisées pour simuler un fil semi-infini au contact, à l'une des extrémités, d'un réservoir de matière, sont d'un côté un réservoir de matière simulé par un demi-espace défini par $z > 0$, et de l'autre une condition infinie simulée en rajoutant des points au fur et à mesure du déplacement de l'instabilité. Ce système a été introduit au chapitre précédent (Chap. 7) pour simuler un nanofil attaché à un contact source ou drain. Les éléments matière et gaz peuvent être inversés et le système est ainsi vu comme un puits semi-infini dans un matériau massif.

Rappelons succinctement qu'il se crée un étranglement proche du réservoir de matière à une distance égale au diamètre du fil (Fig. 8.6) et que le temps de rupture du fil est plus de 30 fois inférieur à la rupture du fil par perlage. La distance entre l'étranglement et le réservoir de matière ainsi que le développement plus rapide de cette instabilité par rapport au perlage sont confirmés expérimentalement (Chap. 7).

L'étranglement suit d'abord une loi en puissance $t^{0,35}$ (Fig. 8.7.a). Ensuite, nous pouvons dégager un régime exponentiel avec un taux de croissance de $\nu = 1,40$ comme illustré en

encart de la Fig. (8.7.b). La Fig. (8.7.b) récapitule les taux de croissance et temps de rupture pour les trois systèmes : fil infini, fil semi-infini avec une extrémité libre et fil semi-infini avec une extrémité en contact avec un réservoir de matière. Nous pouvons classer l'importance des instabilités par leur apparition chronologique : l'instabilité proche d'un réservoir de matière est plus rapide que celles développées à partir d'une extrémité libre qui est elle-même plus rapide que l'instabilité par perlage.

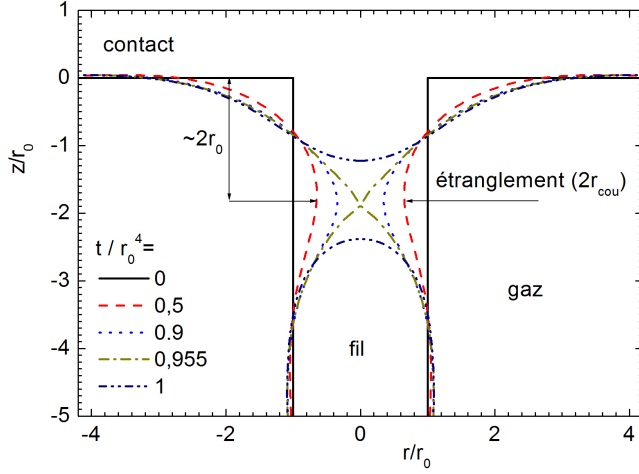


FIG. 8.6 – Évolution par simulation du profil d'un nanofil proche d'un contact.

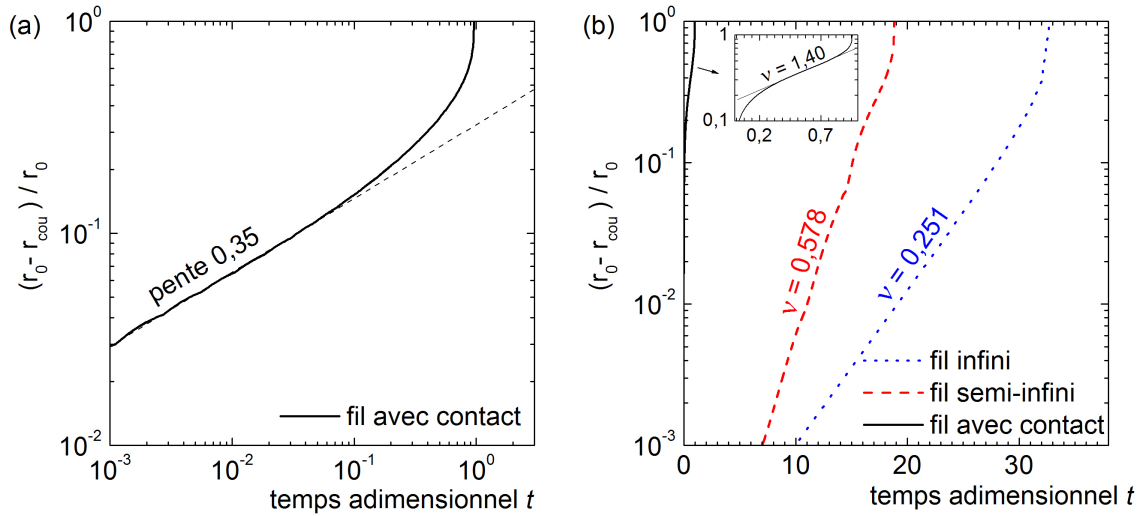


FIG. 8.7 – Évolution de l'étranglement r_{cou} au cours du temps pour des fils infinis, semi-infinis avec une extrémité libre et semi-infinis avec une extrémité en contact avec un réservoir de matière. Nous pouvons, dans chacun des cas, tirer un taux de croissance ν .

8.2.4 Fil ou puits en contact avec le substrat

Le système considéré dans cette section peut être vu comme un fil (cylindre plein entouré de gaz) ou un puits (cavité cylindrique entourée de matière) débouchant sur un substrat à l'une des extrémités. La simulation de ces deux systèmes dont les « pleins » et « vides » sont inversés, est complètement identique : MOVEFILM calcule les potentiels, flux, et incréments de matière de l'espèce à droite de l'abscisse curviligne par rapport à l'espèce de gauche. Ces grandeurs changent simplement de signe lorsque l'on inverse les deux espèces considérées. Nous traiterons le cas d'un puits débouchant sur le substrat, ce système étant technologiquement plus réaliste. L'état initial peut être réalisé par exemple par gravure du film d'un substrat SOI, ou peut être obtenu involontairement, par la présence par exemple d'un défaut local débouchant sur l'oxyde. Dans les deux cas, la simulation nous permet de prédire l'évolution du système et de déterminer par exemple les conditions de « guérison » de défauts.

La phénoménologie et l'évolution des grandeurs, comme la position du point triple, dépendent de l'angle au point triple α . Nous donnons ici des exemples caractéristiques pour différentes valeurs de l'angle α .

Pour des énergies de surface et d'interface équivalentes à un angle d'équilibre au point triple inférieur à 90° , le point triple se déplace systématiquement vers l'axe de symétrie, centre du puits, et ceci jusqu'au mouillage complet du puits (Fig. 8.8.a). Dans ces conditions, le puits se rebouche et à partir de ce moment, le puits se retrouve dans la configuration déjà étudiée d'un système circulaire semi-infini dont l'une des extrémités est libre (§ 8.2.2).

Quand l'angle α est supérieur à 90° , le point triple s'éloigne systématiquement du centre du puits (Fig. 8.8.b). L'étranglement minimum r_{cou} n'est pas obtenu au contact du substrat. Ceci a pour conséquence, une fois l'étranglement pincé, de former une cavité emprisonnée à l'interface entre le film (matière diffusante) et le substrat. Ensuite, le puits évolue de la même manière qu'un système circulaire semi-infini avec une extrémité libre.

Dans les deux cas (α inférieur ou supérieur à 90°), il se produit une oscillation de la surface dont la pseudo-longueur d'onde est proche de la longueur d'onde lors du perlage $\lambda_{m,inf}$ quand α est proche de 90° , et une pseudo-longueur d'onde inférieure quand α est très différent de 90° .

La Fig. (8.9) montre l'évolution dans le temps de l'abscisse du point triple r_{LT} et de l'abscisse de l'étranglement minimum r_{cou} pour des angles proches de 90° . Le pincement se produit à un temps similaire dans les deux cas (ouverture ou fermeture) et est proche de 25 (Fig. 8.9.a), ce qui est semblable au temps de fragmentation par perlage (qui est d'environ 32). En revanche, plus α est différent de 90° et plus le pincement se produit rapidement.¹¹ Pour α proche de 90° , le taux de croissance ν est proche de 1/4 (Fig. 8.9.b), valeur du taux de croissance de l'instabilité par perlage. De plus, ν est d'autant plus grand que α est différent de 90° .

8.3 Simulation de systèmes finis : puits et tranchée uniques

Après avoir passé en revue les différents types d'instabilités de fils ou de puits, infinis et semi-infinis (§ 8.2), nous allons maintenant nous pencher sur des systèmes finis, où les extrémités des systèmes peuvent s'influencer et où le facteur de forme détermine en grande partie la phénoménologie. La transformation de tels systèmes par recuit hydrogéné a été

¹¹Résultat non montré ici.

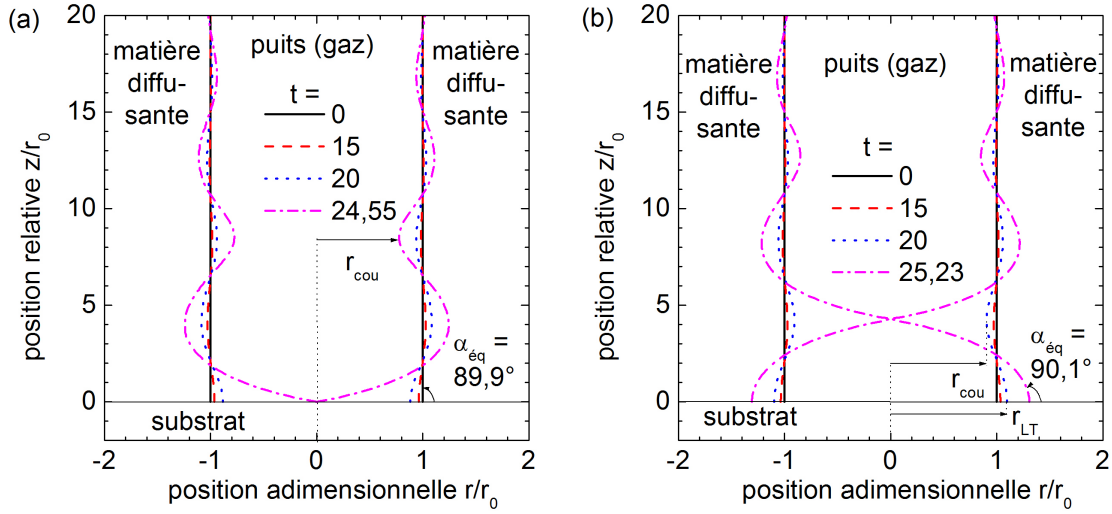


FIG. 8.8 – Simulation de l'évolution d'un puits circulaire semi-infini débouchant sur un substrat avec des énergies de surface et d'interface conduisant à un angle au point triple de $\alpha = 89,9^\circ$ (a) et $\alpha = 90,1^\circ$ (b). L'axe $r = 0$ est un axe de révolution.

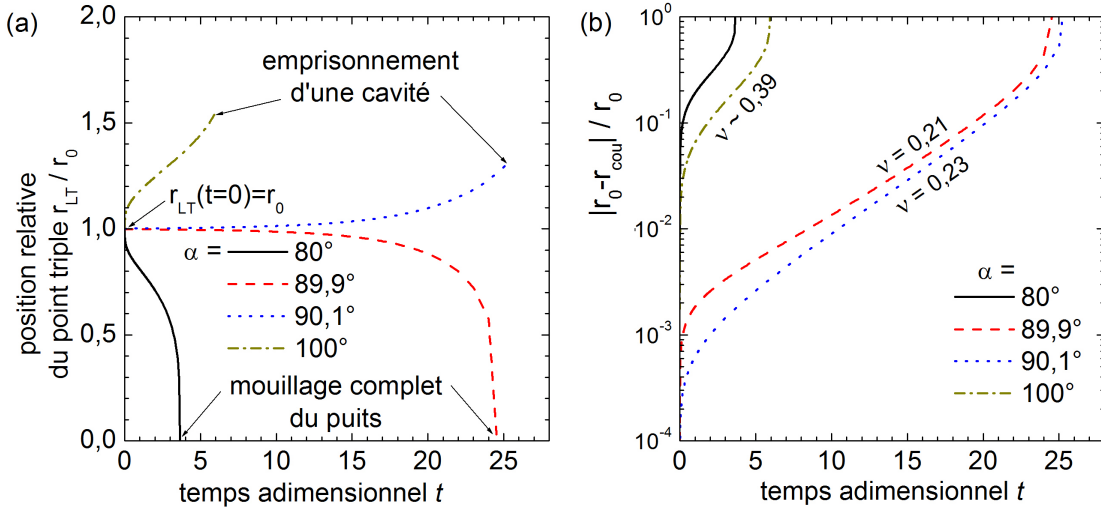


FIG. 8.9 – Évolution dans le temps (a) de la distance relative de la ligne triple à l'axe de révolution r_{LT} et (b) de la distance relative minimale de la surface à l'axe de révolution r_{cou} .

étudiée par Sudoh *et al.* [82–85], Lee *et al.* [60,86,87], Bethers *et al.* [88] ainsi que par Tanaka *et al.* [81]. Aux conditions aux limites d'infinité, d'extrémité libre, de contact avec l'oxyde et de contact avec un réservoir, vues à la section précédente (§ 8.2), il faut rajouter la condition aux limites où le fil ou la tranchée est fixé par un masque. Nous allons commencer par préciser ce que nous entendons par les systèmes « puits » et « tranchée » avant d'étudier l'évolution de ces systèmes dans un matériau massif, sans puits avec masque, et enfin au contact d'un BOx.

8.3.1 Description des systèmes « puits » et « tranchée »

Nous appelons « puits », une cavité circulaire de rayon r_0 et profondeur P , gravée dans un substrat (Fig. 8.10.a). Nous appelons « tranchée » une cavité de largeur L , de profondeur P et de longueur infinie (Fig. 8.10.b). Ces deux systèmes « puits » et « tranchée » présentent un profil identique suivant une coupe en profondeur mais nous allons voir que leurs dynamiques par diffusion de surface sont très différentes. Nous appellerons facteur de forme, noté F , le rapport de la profondeur P du puits ou de la tranchée, par rapport au diamètre $2r_0$ du puits ou par rapport à la largeur L de la tranchée. L'échelle des longueurs est adimensionnalisée par $2r_0$ ou L suivant que le système soit un puits ou une tranchée. Rappelons que l'échelle des temps est en conséquence adimensionnalisée par le facteur $B/(2r_0)^4$ ou B/L^4 , où B est le facteur d'adimensionnalisation défini en (§ 3.1).

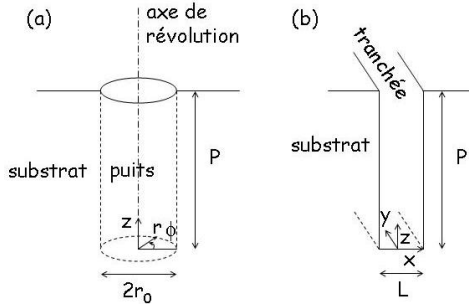


FIG. 8.10 – Schéma des systèmes initiaux (a) « puits » et (b) « tranchée » dont les évolutions ont été simulées par diffusion de surface. L'axe z , centre du puits, est un axe de révolution. Une translation suivant l'axe y des tranchées laisse invariant le système.

8.3.2 Puits et tranchées dans un matériau massif sans masque

Les conditions aux limites pour simuler des puits et des tranchées dans un matériau massif sans masque sont une extrémité libre d'un côté et au contact d'un réservoir de l'autre. Nous allons commencer par développer l'évolution des puits, qui sera ensuite comparée à celle des tranchées. Enfin, nous verrons l'influence de l'anisotropie de surface sur l'évolution des tranchées.

(i) Puits

La Fig. (8.11) montre l'évolution de puits avec des facteurs de forme F égaux à 3 (Fig. 8.11.a) et à 5 (Fig. 8.11.b). Nous observons la formation d'un pincement proche de la surface libre horizontale, à une distance de l'ordre du diamètre du puits. Ensuite, le puits se referme, emprisonnant une cavité qui se réarrange en une cavité sphérique au sein du matériau. Cet effet a été étudié par Sato *et al.* de Toshiba [89–95] qui dégagent expérimentalement un facteur critique F_c compris entre 2,6 et 5,5 [95], en-dessous duquel le puits se rebouche sans emprisonner de cavité. Numériquement, nous montrons que $F_c = 2,75 \pm 0,05$. Nous expliquons ce facteur critique par une compétition entre le lissage de la partie supérieure du puits qui tend à créer un étranglement et celui du fond du puits qui tend à ouvrir cet étranglement. Cette compétition est arbitrée par le facteur de forme. Quand le facteur de forme est grand, l'influence entre les extrémités du puits devient négligeable. Après que le puits se soit refermé, si ce dernier est assez profond, la cavité emprisonnée peut se scinder en plusieurs cavités sphériques à différentes cotes en z . En raison d'un dépôt de brevet en cours, nous ne pourrions

pousser cette réflexion. Précisons néanmoins que le nombre de cavités, leur profondeur, et leur volume, ont été étudiés en fonction du facteur de forme.

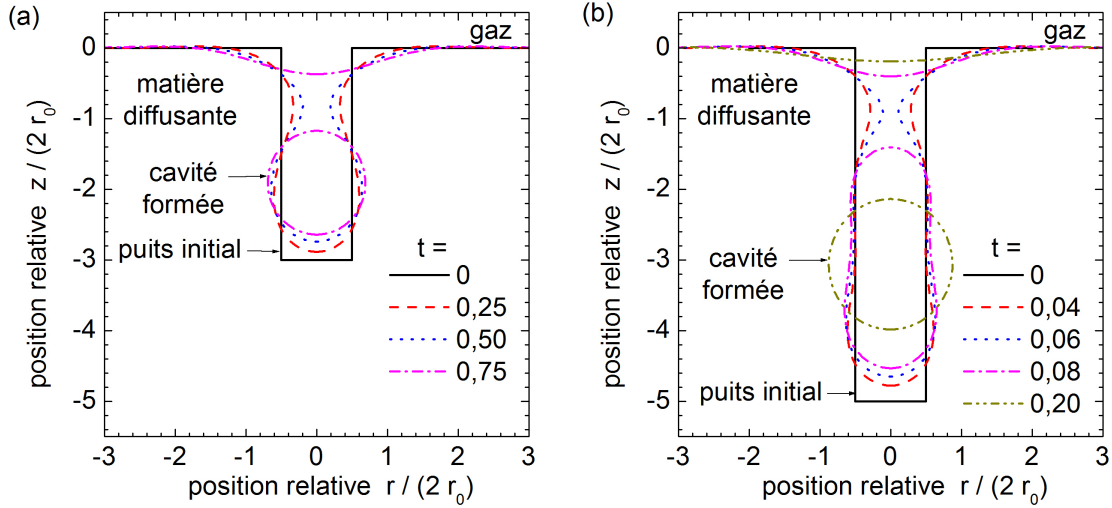


FIG. 8.11 – Simulation de l'évolution d'un puits circulaire de facteur de forme F (rapport de la profondeur sur le diamètre du puits) de (a) 3 et (b) 5.

(ii) Tranchées

La Fig. (8.12) montre l'évolution d'une tranchée de facteur de forme $F = 25$. Nous observons un pincement à une profondeur d'environ 7 fois la largeur de la tranchée, c'est-à-dire nettement plus profondément que pour un puits. De plus, la formation du pincement est beaucoup plus lente,¹² ce qui fait que le fond de la tranchée remonte beaucoup plus, avant que la tranchée ne se referme. Ces deux constatations expliquent que le facteur de forme critique F_c au-dessus duquel une cavité cylindrique (infinie dans la direction perpendiculaire au plan de simulation) est emprisonnée, soit de $21,5 \pm 0,5$, beaucoup plus grand que pour un puits circulaire. Une fois la cavité emprisonnée, elle se réarrange en une cavité cylindrique. Étant donné que F_c est près de 8 fois plus grand pour une tranchée que pour un puits, il est technologiquement plus aisé de partir d'une série de puits alignés au lieu d'une tranchée, pour obtenir une cavité cylindrique. L'expérimentateur devra alors correctement dimensionner les profondeurs et les distances entre les puits, en fonction de la profondeur et la section de la cavité désirée. Ce point est étudié par Sato *et al.* [95]. Dans le cas de tranchées, la Fig. (8.13) montre la position (profondeur d_c et rayon r_c) de la cavité formée par évolution d'une tranchée. Par simulation, nous trouvons les lois d'échelle suivantes :

$$\frac{r_c}{L} = 0,048F + 1,10 \quad (8.15)$$

$$\frac{d_c}{L} = -0,59F + 1,19, \quad (8.16)$$

¹²Les lois d'échelle et les causes des différences sur les temps caractéristiques entre les systèmes 2D-cartésiens et 2D-axisymétriques ont été développées à la section (§ 8.2.1).

qui peuvent être comparées aux lois d'échelle expérimentales données par Sato *et al.* à partir de puits [95] :

$$\frac{r_c}{2r_0} = 0,055F + 0,7 \quad (8.17)$$

$$\frac{d_c}{2r_0} = -0,56F + 0,3 \quad (8.18)$$

Les différences entre les lois d'échelle (Éqs. 8.15 à 8.18) s'expliquent par la différence de comportement entre un puits et une tranchée. Le choix de F déterminera le rayon et la profondeur de la cavité, dans le cas d'une tranchée (Éqs. 8.15 et 8.16) ou d'un puits (Éqs. 8.17 et 8.18).

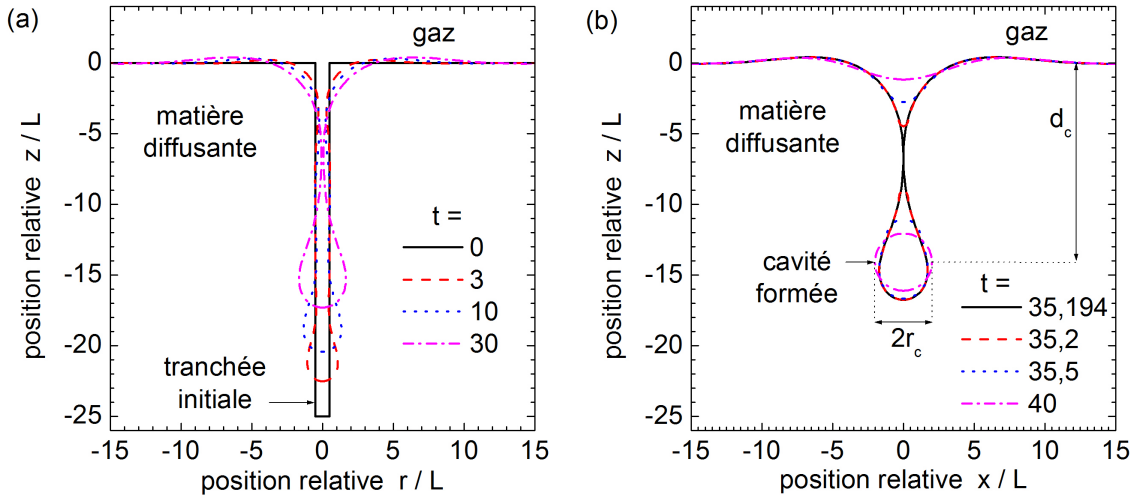


FIG. 8.12 – Simulation de l'évolution d'une tranchée de facteur de forme F (rapport profondeur sur largeur de la tranchée) de 25, (a) avant et (b) après rupture.

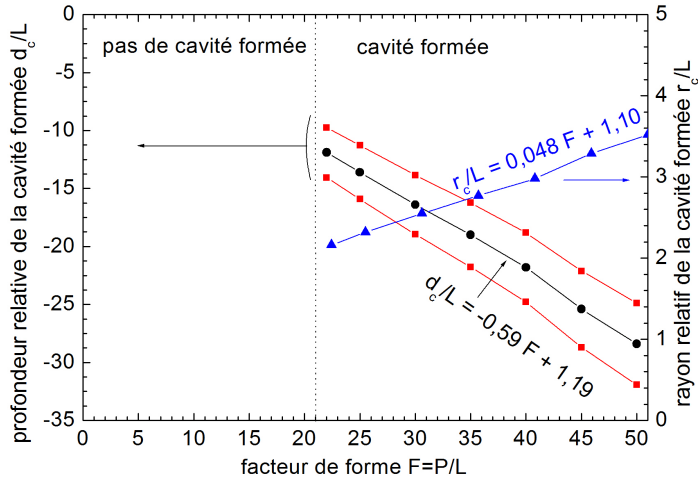


FIG. 8.13 – Profondeur d_c/L et rayon relatif r_c/L de la cavité formée en fonction du facteur de forme $F = P/L$ (où P est la profondeur initiale et L la largeur initiale de la tranchée). La cavité se trouve entre les symboles en carrés rouges et est centrée sur les symboles en cercles noirs.

(iii) Tranchées avec une énergie de surface anisotrope

Notre outil numérique MOVEFILM étant à l'heure actuelle 2D, il ne nous est pour l'instant pas possible d'étudier l'influence de l'anisotropie de l'énergie de surface sur l'évolution des puits. Néanmoins, celle-ci peut être étudiée pour les tranchées.

La Fig. (8.14) est un exemple d'évolution d'une tranchée de facteur de forme $F = 25$, avec une énergie de surface suivant le modèle des liaisons coupées (Annexe C) où l'énergie de surface γ_{311} des plans $\{311\}$ vaut 0,975 par rapport aux énergies des plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ fixées à 1 (unités adimensionnelles). Bien que le profil soit complètement facetté, nous observons une évolution similaire au cas isotrope à savoir : remontée du fond de la tranchée, création d'un étranglement, puis formation d'une cavité, et enfin mise à l'équilibre de la cavité pendant que la surface horizontale s'aplanit. Pour ces valeurs d'énergies de surface, le facteur de forme critique est de 21 ± 1 , identique au cas isotrope (Fig. 8.15.a). Pour $\gamma_{311} < 0,975$, F_c devient inférieur au cas isotrope, et inversement (Fig. 8.15.a). La profondeur minimale de la cavité formée est atteinte lorsque le facteur de forme F n'est que légèrement supérieur à la valeur critique F_c . Le fait de profiter d'un facteur de forme critique faible quand γ_{311} est faible allège les contraintes technologiques pesant sur l'étape de réalisation des puits et permet de fabriquer des cavités plus proches de la surface libre horizontale (Fig. 8.15.b).¹³

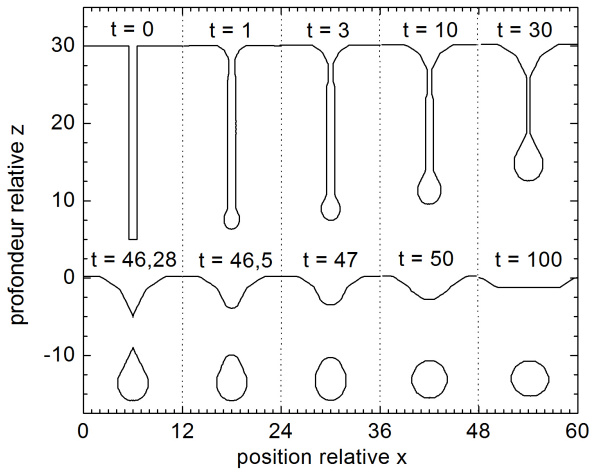


FIG. 8.14 – Évolution d'une tranchée de facteur de forme F (rapport profondeur sur largeur de la tranchée) de 25 avec une énergie de surface anisotrope avec un modèle de liaisons coupées dont l'énergie des plans $\{311\}$ vaut 0,975 par rapport aux énergies des plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$.

8.3.3 Puits et tranchées dans un matériau massif avec masque

Technologiquement, les puits sont formés par photolithographie d'un masque qui, jusque là, était supprimé avant recuit, ce qui était cohérent avec notre condition de surface libre. Dans cette section, nous allons étudier l'influence du masque lorsque celui-ci est conservé lors du recuit. Cette expérience a été réalisée par Sato *et al.* [95]. Ces derniers observent que le masque bloque l'évolution de la surface horizontale. Pour retranscrire ce phénomène, nous utilisons la condition aux limites que nous nommerons de « point fixe » : le potentiel du point extrême (au contact du masque) est pris identique au potentiel de son point adjacent, ce qui a pour effet d'annuler le flux entre ces deux points, et donc de bloquer le déplacement du point extrême, tout en conservant la quantité de matière.

¹³Ceci fait l'objet d'une partie du brevet EN0655819 déposé le 21/12/2006.

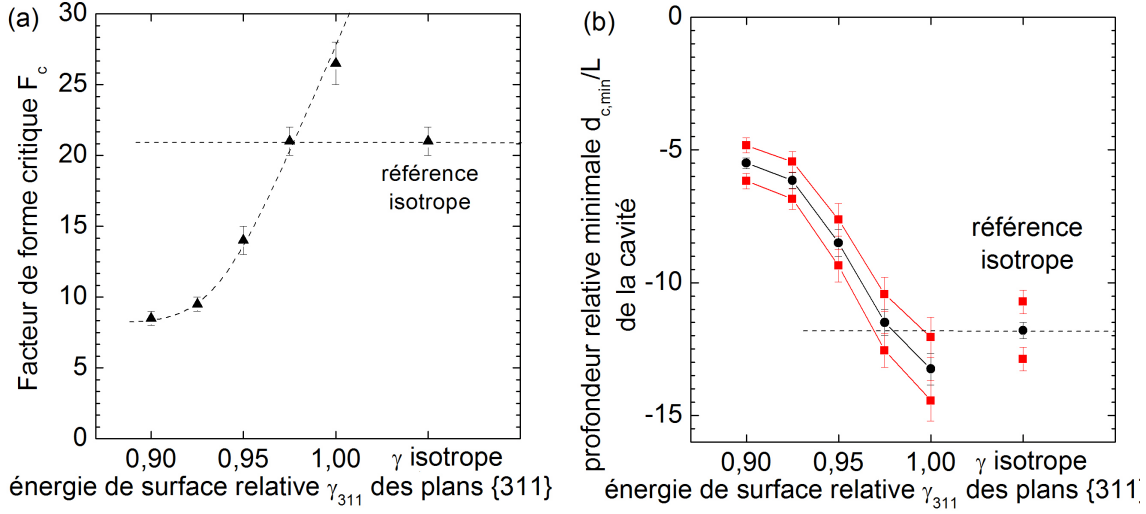


FIG. 8.15 – Profondeur relative minimale $d_{c,min}/L$ et rayon relatif r_c/L de la cavité formée en fonction de l'énergie de surface des plans $\{311\}$ en utilisant un modèle de liaisons coupées (Annexe C). La cavité se trouve entre les symboles carrés et est centrée sur les symboles en cercles.

Nous observons sur la Fig. (8.16.a) que le pincement du puits proche de la surface horizontale est annulé par la présence du masque. L'étranglement principal est alors proche du fond de la cavité, à l'image du fil semi-infini avec une extrémité libre (§ 8.2.2). Dans ce cas, le facteur critique de formation d'une cavité est de $F_c = 4,75 \pm 0,25$. Nous pouvons expliquer que F_c soit plus grand par la présence du masque, car dans ce cas, l'instabilité de l'extrémité supérieure du puits est bloquée, annulant la contribution du bord débouchant à la formation de la cavité. De même que pour les puits sans masque, le nombre de cavités en fonction de F ainsi que leur profondeur et volume ont été étudiés mais ne peuvent être présentés dans ce manuscrit en raison d'un brevet en cours de dépôt.

Dans le cas d'une tranchée, nous observons sur la Fig. (8.16.b) que, comme pour l'évolution des puits, le pincement de la tranchée proche de la surface est annulé. Or, le pincement au fond de la tranchée est très faible. Il est donc nécessaire que la profondeur de la tranchée soit très grande pour former une cavité : dans ce cas, $F_c = 65 \pm 5$. Étant donnée la difficulté technologique actuelle à atteindre des facteurs de forme de tranchées de plus de 65, il ne nous a pas paru nécessaire d'étudier de façon approfondie le nombre, la position et le volume des cavités formées en fonction du facteur de forme.

8.3.4 Sur oxyde

Les conditions aux limites pour étudier les puits et tranchées débouchant sur le BOx sont une condition de ligne triple pour la partie inférieure et une condition de surface libre pour la partie supérieure.

L'étude de ces systèmes a donné lieu à un brevet en cours de dépôt. Nous n'aborderons donc que la phénoménologie sans donnée chiffrée. En résumé, la partie supérieure du puits ou de la tranchée tend toujours à créer un étranglement tandis que le fond de la cavité peut accentuer ou minimiser cet étranglement en fonction de l'angle d'équilibre au point triple α (§ 8.2.4). La forme finale dépend du couple (F, α) . Les différents schémas possibles sont :

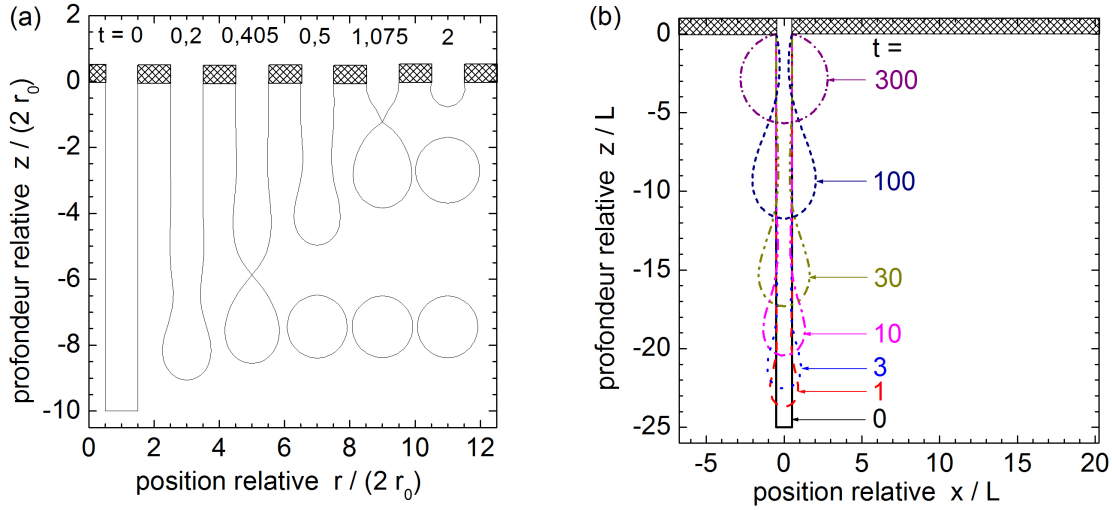


FIG. 8.16 – Évolution (a) d'un puits circulaire d'un facteur de forme F de 10 et (b) d'une tranchée de facteur de forme $F = 25$, tous deux en présence d'un masque (surface quadrillée) bloquant la surface.

- un démouillage complet,
- un mouillage complet,
- la formation d'une cavité en contact avec l'oxyde,
- la formation d'une cavité dans le volume du film.

8.4 Simulation de systèmes finis : tranchées multiples

Il peut être intéressant technologiquement de fabriquer des séries de puits ou tranchées, de manière à ce que les cavités formées coalescent pour former par exemple un plan de vide (gaz). Il est ainsi possible de former un film de silicium suspendu [91, 94, 95]. Nous allons nous intéresser à l'évolution d'une série de tranchées sans masque, puis avec un masque.¹⁴ En plus de la profondeur P des tranchées, la phénoménologie dépend de la distance D entre les tranchées.¹⁵ Ces deux grandeurs sont adimensionnalisées par la largeur des tranchées L .

8.4.1 Sans masque

Nous avons déjà vu la possibilité de former une cavité enterrée (§ 8.3.2). Imaginons maintenant deux tranchées séparées par une distance D inférieure à leur largeur L . Lors du recuit, avant que le pincement ne se referme complètement, les fonds de tranchées coalescent. Il se forme alors des fils de matière. De la même manière que les cavités peuvent ou non se réarranger pour former un plan de vide (gaz), les fils formés en imaginant une série de tranchées, peuvent coalescer pour former un plan de matière suspendu. Schématiquement, que les cavités se forment (pour $D > L$) puis coalescent, ou que les fils se forment (pour $D < L$) puis coalescent, la forme finale est dans les deux cas un plan de matière suspendu au dessus d'un plan

¹⁴ Étudier l'interaction entre des puits sans masque, nécessite un outil numérique en 3D, ce qui n'est, à l'heure actuelle, pas possible.

¹⁵ Le pas de la série de tranchées est ainsi de $L + D$ où L est la largeur de la tranchée.

de vide. Les différentes issues possibles sont schématisées à la Fig. (8.17) et les différents domaines de formation en fonction de P , D et L sont récapitulés à la Fig. (8.18.a). Les tranchées se referment pour former des fils pour $D < L$ (domaine 1) avant que les cavités ne se forment (domaine 2, $D > L$). Les fils ou cavités formés ne sont stables (pas de coalescence) que lorsque la profondeur initiale P est faible (domaine 1A et 2A respectivement). Lorsque la profondeur est trop faible, il ne se forme ni cavité, ni fil (domaine 3). Pour donner une indication à un expérimentateur sur la taille des fils ou cavités formés, nous avons systématiquement calculé le rayon de la section du fil ou de la cavité formés après mise à l'équilibre (Fig. 8.19.b).

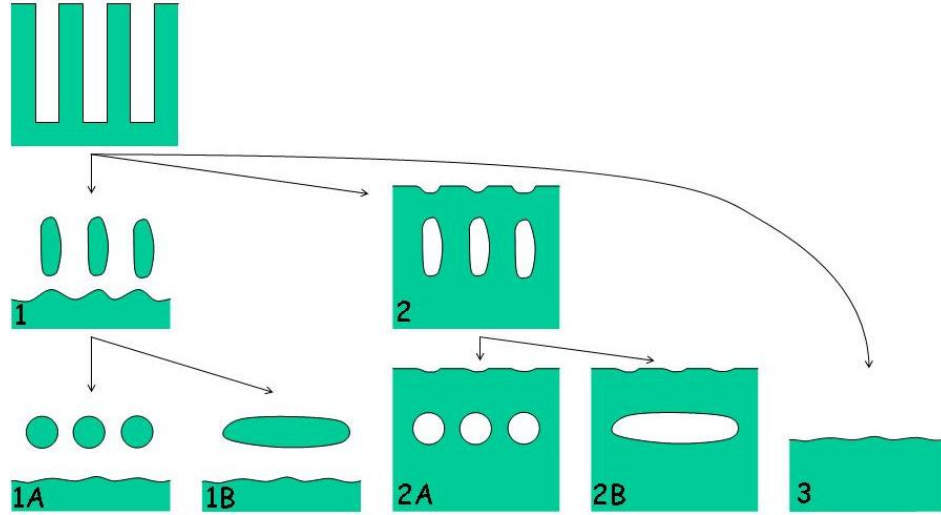


FIG. 8.17 – Schéma des issues possibles à la suite d'un recuit de tranchées multiples. Dans le domaine 1, des fils se forment par coalescence des fonds de tranchées. En 1A, ces fils sont stables, alors qu'en 1B, ils coalescent pour former un plan de matière séparé de la masse du substrat par un plan de vide. Dans le domaine 2, des cavités cylindriques se forment par pincement des parties supérieures des tranchées. En 2A, les cavités cylindriques sont stables, alors qu'en 2B, elles coalescent pour former un plan de vide. Il ne se forme ni cavité, ni fil dans le domaine 3.

8.4.2 Avec masque

De même que pour les tranchées sans masque, la Fig. (8.19.a) récapitule les domaines de formation des fils et cavités en fonction des profondeurs P et distances D entre tranchées, par rapport à leur largeur L , dans le cas où des masques sont présents.

Par leur présence, nous avons vu que les cavités ne se formaient que pour une profondeur initiale des tranchées P supérieure à 65 fois leur largeur L . Le domaine 2 est ainsi d'une part repoussé vers les rapports P/L grands et d'autre part les cavités formées sont tellement larges qu'il se produit toujours une coalescence après formation des cavités (domaine 2B). Le domaine 2A n'existe donc pas pour des tranchées où le masque est conservé.

Nous observons que la présence du masque permet de relâcher la contrainte sur D , pour former soit des fils soit un plan suspendu (domaine 1B), tout en gardant des valeurs de P technologiquement acceptables. En effet, des fils et plans suspendus peuvent être formés même pour $D > L$, tout en gardant une profondeur de tranchée inférieure à dix fois leur largeur. La frontière entre les domaines 1A et 3 peut être calculée par de simples constatations

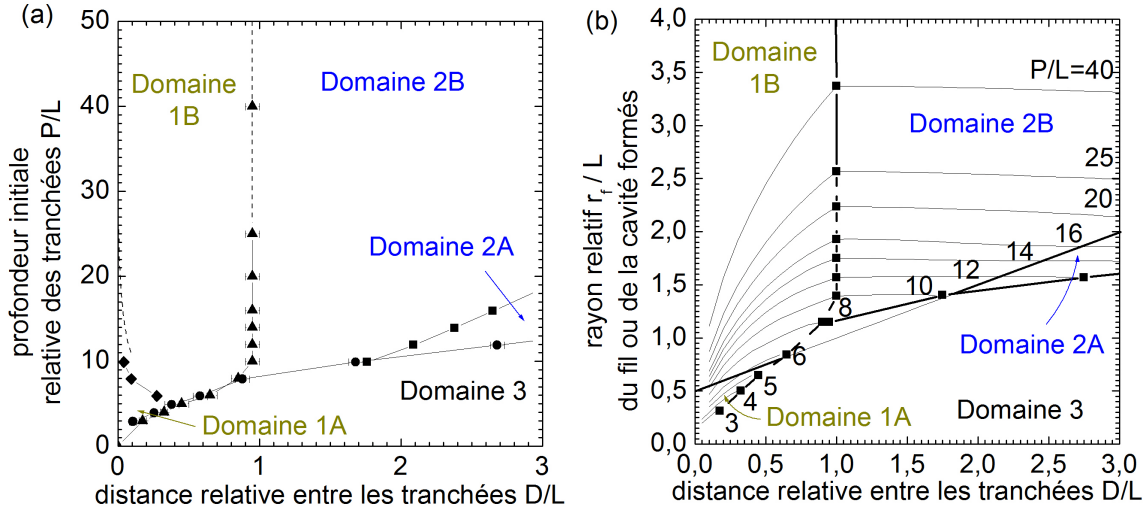


FIG. 8.18 – (a) Zone de formation de fils ou cavités cylindriques en fonction de la profondeur relative F/L et de la distance relative D/L entre les tranchées. (b) Rayon des fils ou des cavités formés en fonction de F/L et D/L . Les frontières entre les domaines A et B sont données par : $r_f = (D + L)/2$.

géométriques, et confirmée par simulations¹⁶

$$\left(\frac{P}{L}\right)_{inf} = \left[\pi - \arcsin\left(\frac{1}{1 + (D/L)}\right) \right] \left[\frac{1 + (D/L)}{2} \right]^2 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D/L}{2} \left(1 + \frac{D/L}{2} \right)} \quad (8.19)$$

La limite entre les domaines 1A et 1B est obtenue empiriquement à partir des simulations :

$$\left(\frac{P}{L}\right)_{sup} = 5,5 + 2,1 \left(\frac{D}{L}\right)^2 - 0,011 \left(\frac{D}{L}\right)^4 \quad (8.20)$$

Un expérimentateur pourra s'appuyer sur la Fig. (8.19.b) pour déterminer les profondeurs, largeurs et distances entre tranchées adéquates pour une valeur cible du rayon des fils. À titre indicatif, nous indiquons les expressions donnant les rayons finaux minimum $r_{f,min}$ et maximum $r_{f,max}$ des fils obtenus (domaine 1A), connaissant le rapport D/L . Tout d'abord, nous pouvons montrer que les sections minimum $S_{f,min}$ et maximum $S_{f,max}$ des fils obtenus, correspondant respectivement aux limites des domaines 1A–3 et 1A–1B, sont égales à :

$$S_{f,min} = - \left(\frac{P}{L}\right)_{inf} - 2 \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \left(\frac{1 + (D/L)}{2}\right)^2 + \left(1 + \frac{D}{L}\right) \left[\frac{1 + (D/L)}{2} + \sqrt{\frac{D}{2L} \left(1 + \frac{D}{2L}\right)} \right] \quad (8.21)$$

$$S_{f,max} = \left[\pi - \arcsin\left(\frac{D/L}{1 + (D/L)}\right) \right] \left(\frac{1 + (D/L)}{2}\right)^2 + \frac{D}{4L} \sqrt{1 + \frac{2D}{L}}, \quad (8.22)$$

où $(P/L)_{inf}$ est donné par l'Éq. (8.19). Pour que l'expérimentateur puisse se rendre compte de la taille des fils formés, nous pouvons considérer un fil circulaire, dont le rayon sera compris

¹⁶Les résultats de simulations (symboles, Fig. 8.19.a) sont en parfait accord avec cette loi (trait continu, Fig. 8.19.a).

entre $r_{f,min}$ et $r_{f,max}$ où :

$$r_{f,min} = \sqrt{\frac{S_{f,min}}{\pi}} \quad (8.23)$$

$$r_{f,max} = \sqrt{\frac{S_{f,max}}{\pi}} \quad (8.24)$$

Ces valeurs de rayons extrema sont tracés à la Fig. (8.19.b).

Pour des facilités de photolithogravure, la contrainte technologique est la plus relâchée pour $L = D$. Pour ce cas, nous pouvons donner les valeurs accessibles des rayons des fils formés. Prenons par exemple $L = D = 50$ nm. Les Éqs. (8.19) et (8.20) nous montrent que l'expérimentateur devra choisir des profondeurs de tranchée P entre $3,05L$ et $7,1L$, soit entre environ 150 et 350 nm, pour que les fils se forment. La section des fils formés sera alors comprise entre (Éqs. 8.21 et 8.22) 630 et 7600 nm², soit, en considérant des fils circulaires (Éqs. 8.23 et 8.24), un rayon compris entre 14 et 28 nm. Cet exemple peut être retrouvé par les Figs. (8.19.a) et (8.19.b). Nous noterons enfin que, par simplicité, les rayons extrema des fils formés peuvent être approximés par $r_{f,min} = D/4$ et $r_{f,max} = D$ (Fig. 8.19.b).¹⁷

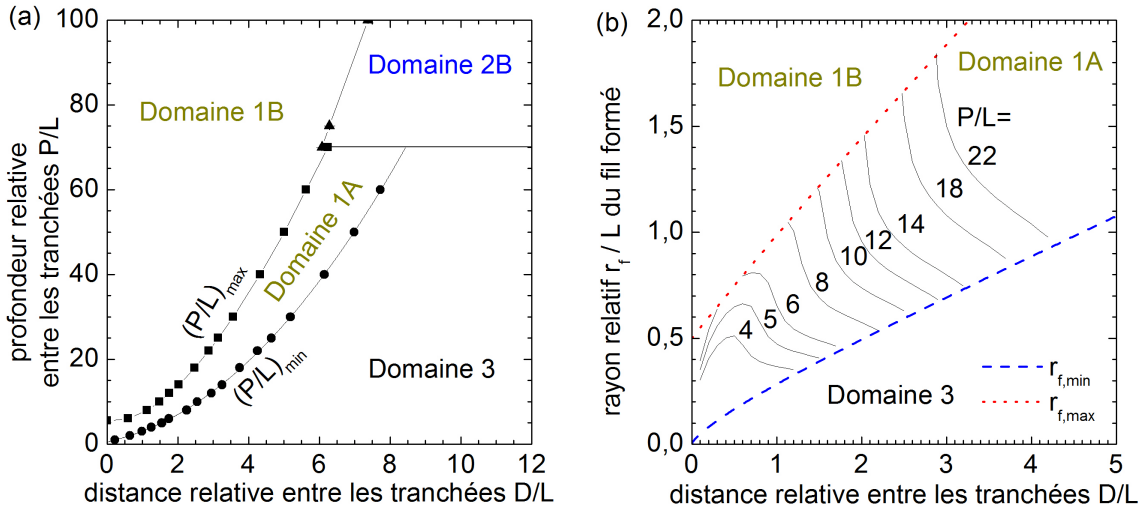


FIG. 8.19 – a) Zone de formation de fils ou cavités cylindriques en fonction de la profondeur relative F/L et de la distance relative D/L entre les tranchées. (b) Rayon des fils formés en fonction de F/L et D/L . Dans le domaine 1, des fils se forment. En 1A, ces fils sont stables, alors qu'en 1B ils coalescent pour former un plan de matière suspendu au dessus d'un plan de vide (gaz). Dans le domaine 2B, des cavités cylindriques se forment puis coalescent pour former un plan de vide.

Conclusion

Dans ce chapitre, les instabilités générées sur des systèmes 2D-axisymétriques ont été étudiées, en commençant par l'instabilité dite de perlage d'un fil infini. Puis, différentes instabilités de bords de fils ou puits ont été détaillées : extrémité libre, présence d'un réservoir

¹⁷Ces résultats font l'objet du brevet EN0655822 déposé le 21/12/2006.

de matière, d'un oxyde ou d'un masque. Ensuite, nous avons dégagé les phénoménologies de l'évolution du recuit de puits, comparées aux tranchées, en fonction des facteurs de forme et conditions aux limites. Enfin, nous avons vu que l'interaction entre tranchées permet de générer des systèmes technologiquement intéressants. De façon générale, les systèmes de puits sont expérimentalement plus avantageux car des cavités et fils peuvent être créés à partir de profondeur moindre par rapport aux tranchées ; les contraintes technologiques sur la gravure pré-recuit sont alors relâchées. Néanmoins, la présence d'un masque lors du recuit de tranchées permet d'obtenir des formes technologiquement intéressantes. Soulignons que toutes les structures et tous les résultats ne sont pas rapportés dans ce manuscrit.

Cette activité sur les évolutions des puits et tranchées par diffusion de surface a généré trois dépôts de brevets¹⁸ et deux autres demandes de dépôt de brevets en cours. Nous nous rendons donc compte de l'intérêt de la simulation qui permet de tester différentes structures à moindre coût et de ne réaliser que les structures intéressantes. Gardons néanmoins à l'esprit que ceci n'a pu être possible qu'après un travail important de modélisation et de développement numérique. De plus, la vérification de la validité du code numérique par des expériences est une condition *sine qua non*. Il est intellectuellement très excitant, après avoir cerné les différents mécanismes, d'imaginer de nouvelles structures et de les tester par notre outil numérique. Ce travail touche au domaine de la microélectronique et de la microfluidique par exemple par la formation de micro-tubes pour le refroidissement de systèmes.

¹⁸dont les références sont EN0655817, EN0655819 et EN0655822.

Chapitre 9

Simulation de systèmes polycristallins

Introduction

L'analyse du point triple entre un film, son substrat et un gaz environnant a été présentée dans les chapitres concernant la simulation du démouillage (Chaps. 3 et 6). Dans ce chapitre nous allons élargir cette analyse au point triple sur un joint de grains débouchant, ce qui nous permet de développer une brique de simulation nouvelle et d'ouvrir le champ d'applications de MOVEFILM. Nous commencerons par préciser les méthodes numériques spécifiques à la problématique du joint de grains, avant de développer les résultats sur les deux types de phénomènes que sont le creusement d'un sillon au débouché d'un joint de grains en surface libre (« grooving ») et le frittage (« sintering »).

9.1 Problématique du joint de grains et méthodes numériques

Comme dans les chapitres précédents, l'étude du transport de matière est limitée à la diffusion de surface. Dans ce travail, la seule grandeur macroscopique caractérisant un joint de grains, mise à part son orientation θ_{gb} par rapport à l'horizontale, est l'énergie d'interface entre les grains, que nous appellerons « énergie de joint de grains », notée γ_{gb} . Cette énergie est adimensionnalisée par l'énergie de la surface libre γ_{surf} considérée isotrope et identique pour les deux grains.¹

Nous supposons que les matériaux de part et d'autre du point triple sont de même composition ; de la matière peut donc passer d'un grain à l'autre sans distinction. De plus, nous nous limiterons au cas où le coefficient de diffusion au joint de grains est très inférieur au coefficient de diffusion sur la surface libre. Nous nous permettons donc de négliger la diffusion au joint de grains, ce qui revient à considérer le joint comme fixe. Cette hypothèse est couramment faite pour des études tant analytiques [96–98] que numériques [99–107] étudiant le creusement aux joints de grains.² Ces hypothèses ont pour conséquence que l'intégralité du joint de grains n'a pas besoin d'être simulée, le point triple intègre à lui seul tous les éléments nécessaires à la simulation (orientation θ_{gb} et énergie γ_{gb} du joint de grains).³

¹MOVEFILM autorise néanmoins que les énergies des surfaces libres des grains soient différentes et/ou anisotropes.

²Si nous voulons considérer des grains de matières différentes, nous sommes obligés de considérer un joint de grains mobile pour respecter la conservation de la matière des deux grains indépendamment.

³Dans le cas d'un joint de grains mobile, le point triple se retrouve libre dans deux directions, le calcul

La problématique de ce chapitre se résume donc au déplacement du point triple le long d'un joint de grains. Celle-ci a nécessité le développement d'une forme analytique du potentiel de diffusion au point triple (Annexe B), coeur du problème. Ce potentiel tient compte de l'énergie du joint de grains γ_{gb} (adimensionnalisée par l'énergie de surface des grains γ_{surf}) ainsi que de son orientation θ_{gb} .⁴ Les flux arrivant au point triple ainsi que l'incrément local de matière sur le point triple, lors d'une itération numérique, sont calculés par différence finie, de manière similaire à un point sur la surface libre hors du joint de grains (Annexe A). Enfin, le déplacement du point triple le long du joint est calculé en respectant la conservation de la matière.

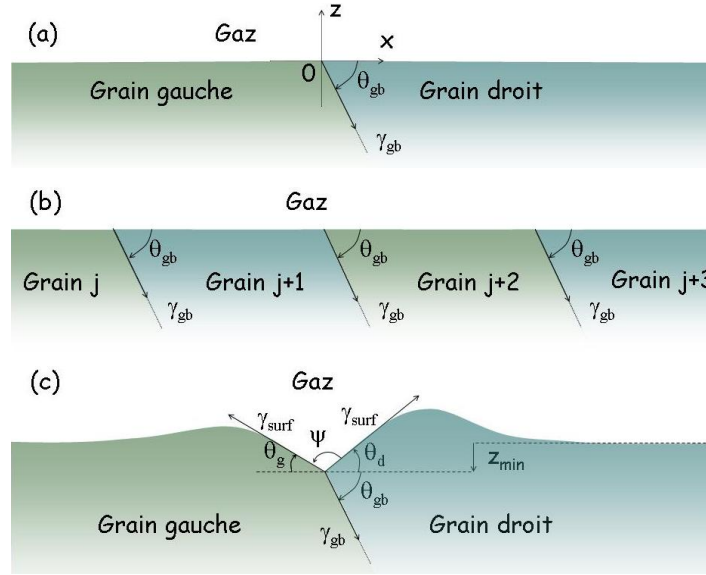


FIG. 9.1 – Schémas du système initial (a) d'un joint unique séparant deux grains et (b) d'une population de grains. (c) Schéma d'une évolution du profil pendant la diffusion de surface. Initialement, le joint entre les grains fait un angle θ_{gb} par rapport à l'horizontale définie comme la surface libre loin du joint. ψ est l'angle diédral. Les angles sont signés.

Cette méthode de calcul du potentiel sur la ligne triple, qui nous permet de ne pas forcer le système à conserver un angle, fait l'originalité de notre travail. En effet, les précédentes études recensées tant analytiques [96–98, 108, 109] que numériques [99–107, 110–112], que le joint de grains soit considéré fixe [96–107] ou mobile [108–112], modélise le creusement d'un joint de grains en imposant les angles au point triple. De même, les études numériques recensées sur le frittage imposent l'angle diédral [113–116]. Néanmoins, parmi les méthodes de calculs en champ de phase [117, 118], Bouville *et al.* [117] ne fixent pas l'angle diédral, mais aucune investigation n'a été publiée pour une orientation de joint de grains non perpendiculaire à la surface libre.

du potentiel au point triple et de son déplacement sont donc particuliers. Le développement d'une forme analytique du potentiel pour ce type de configuration est donné à l'Annexe B, mais celui-ci n'a pas été exploité par simulation.

⁴La gestion de la surface libre par MOVEFILM intègre également la notion de désorientation d'un grain par rapport à l'autre dans le cas d'une anisotropie de l'énergie de surface, par rotation du γ -plot. Ce point ne sera pas développé dans ce manuscrit.

9.2 Creusement au joint de grains

9.2.1 Système d'étude

Le phénomène de creusement aux abords d'un joint de grains a largement été étudié expérimentalement [119–124]. Le système initial que l'on modélise est constitué de deux grains présentant une surface libre plane et séparée par un joint de grains (Fig. 9.1.a). Les grains sont considérés comme infinis de part et d'autre du joint de grains. Toutefois, notre modèle étant fini, le système simulé est progressivement étendu en ajoutant des points de simulations aux extrémités du système au fur et à mesure que l'évolution morphologique s'étend.⁵ Ce système infini sera comparé au cas d'une succession périodique de grains (Fig. 9.1.b) séparés d'une distance adimensionnelle de 100 unités. Le cas d'une population de grains est simulé par des conditions aux limites de périodicités. Les angles dont nous suivons l'évolution sont donnés sur la Fig. (9.1.c).

9.2.2 Évolution morphologique

La (Fig. 9.2) illustre le fait que le point triple tend à se déplacer vers l'intérieur des grains, diminuant la longueur du joint de grains. Cet effet est accompagné par la création de bourrelets de part et d'autre du joint de grains. Une observation fine permet de se rendre compte que la surface libre oscille autour de la cote $z = 0$ définissant la surface initiale. Cette oscillation est à l'image d'un film en cours de démouillage (Chap. 3). Mullins [1] explique clairement comment l'équilibre de l'angle diédral ψ produit ces bourrelets et comment ils tendent à être lissés par capillarité. Le lissage, minimisant l'énergie de la surface, bouleverse perpétuellement l'équilibre de l'angle diédral et force ainsi le sillon à se creuser. Les phénomènes de lissage et de creusement sont alors en compétition ; la force du premier vient de la capillarité tandis que le moteur du second est le résultat de la mise à l'équilibre thermodynamique local de la ligne triple. Intéressons-nous maintenant aux grandeurs caractéristiques du creusement.

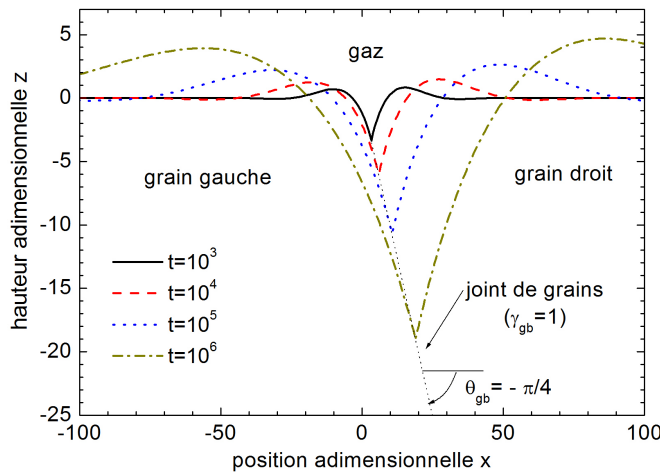


FIG. 9.2 – Simulation par diffusion de surface de la formation d'un sillon au niveau d'un joint de grains d'orientation $\theta_{gb} = -\pi/4$ par rapport à la surface initiale horizontale et d'énergie $\gamma_{gb} = 1$. Ce phénomène est appelé « grooving ».

⁵Numériquement, dès que l'ordonnée du point à l'extrémité du système se déplace de plus de Δy de la surface plane initiale, un point est rajouté pour étendre le système simulé. La valeur adimensionnelle de $\Delta y = 10^{-6}$, suffisamment petite par rapport à la distance typique entre deux points consécutifs de 1 unité adimensionnelle, a été fixée par expérience.

Nous avons choisi de ne montrer que les évolutions dans le temps de la profondeur du sillon $-z_{min}$ et de l'énergie totale du système E_{tot} pour différentes orientations θ_{gb} et énergies γ_{gb} du joint de grains. La référence de l'énergie totale du système E_{tot} est l'énergie de l'état initial E_{ini} . Sont comprises dans E_{tot} les variations des énergies liées aux surfaces libres des grains ainsi que la variation de l'énergie liée au raccourcissement du joint de grains. Nous allons voir que nous retrouvons les mêmes lois d'échelle d'évolution en fonction de γ_{gb} et θ_{gb} que celles publiées dans la littérature [1]. L'analyse de ces deux grandeurs nous permet donc de valider notre outil de modélisation du problème à l'aide de MOVEFILM. Nous ne nous étendrons pas plus sur les autres grandeurs (largeur du sillon, hauteur maximale du sillon...) étant donné qu'elles sont amplement traitées dans la littérature [96–112, 119–124]. Nous nous intéresserons surtout aux angles ψ , θ_g et θ_d (voir Fig. 9.1) qui constituent un apport par rapport aux travaux antérieurs où les angles aux joints de grains sont toujours fixés *a priori*.

Sur les Figs. (9.3.a) et (9.3.b), nous présentons les évolutions de la profondeur du sillon $-z_{min}$ pour différentes orientations θ_{gb} . Nous observons plusieurs domaines : z_{min} est d'abord proportionnel au temps t au début de la simulation, puis évolue selon $t^{1/4}$ et enfin devient constant quand les joints de grains sont multiples (conditions de symétrie aux limites, Fig. 9.3.b). L'énergie E_{tot} suit la même évolution : nous y retrouvons les mêmes domaines et les mêmes interprétations peuvent être avancées (Figs. 9.3.c et 9.3.d). Nous allons détailler ces différents domaines.

En prenant un maillage deux fois plus fin (Figs. 9.3.a et 9.3.c), les domaines $z_{min} \propto t$ et $E_{tot} \propto t$ sont repoussés vers les temps plus faibles, élargissant le domaine de proportionnalité avec $t^{1/4}$. Ce constat prouve que les zones $z_{min} \propto t$ et $E_{tot} \propto t$ sont des domaines de stabilisation numérique et n'ont pas *a priori* de cause physique. De plus, les courbes pour n et $2n$ points coïncident exactement dans la zone de proportionnalité avec $t^{1/4}$, ce qui prouve que, dans ce domaine, la convergence en maillage est vérifiée.

Les évolutions de $z_{min} \propto t^{1/4}$ et $E_{tot} \propto t^{1/4}$ sont en accord avec les lois d'échelle données par l'analyse élégante de Mullins [1]. Cette évolution est caractéristique de l'évolution morphologique par diffusion de surface qui conduit à une équation différentielle d'ordre 4. Notons également que plus le joint est incliné (θ_{gb} proche de 0), et plus la profondeur du sillon est importante à un temps donné.

Dans le cas de joints de grains périodiques, nous observons un troisième domaine caractérisé par une profondeur $-z_{min}$ et une énergie E_{tot} constante aux temps longs (Figs. 9.3.b et 9.3.d). Le système atteint un état d'équilibre caractérisé par une profondeur finie des sillons aux débouchés des joints de grains. En imaginant un substrat sous la couche polycristalline, si le film est mince par rapport à la distance entre deux grains, les sillons se creuseront jusqu'au contact du substrat sous-jacent, et démouilleront donc le substrat. Il existe donc une taille de grains critique en dessous de laquelle seuls des sillons seront observés et au dessus de laquelle le film se fragmente puis démouille. La taille de grains critique est entre sept et onze fois l'épaisseur du film quand le joint de grains a une orientation θ_{gb} entre $\pi/2$ et $\pi/4$ (Fig. 9.4).⁶ En conclusion, pour un angle donné, il existe une taille de grain maximale pour éviter la fragmentation du film.⁷

⁶Rappelons que la taille des systèmes multi-joints simulés sont de 100 unités adimensionnelles d'où une taille critique des grains de $100/z_{min}(t \rightarrow \infty)$.

⁷Nous prévoyons également une dépendance de la profondeur de stabilisation du sillon en fonction de l'énergie des joints de grains γ_{gb} . En effet, cette profondeur devrait augmenter avec γ_{gb} , le système cherchant à diminuer d'autant plus la longueur des joints de grains que son énergie est élevée. À la limite où γ_{gb} tend vers 0, la profondeur du sillon devient nulle.

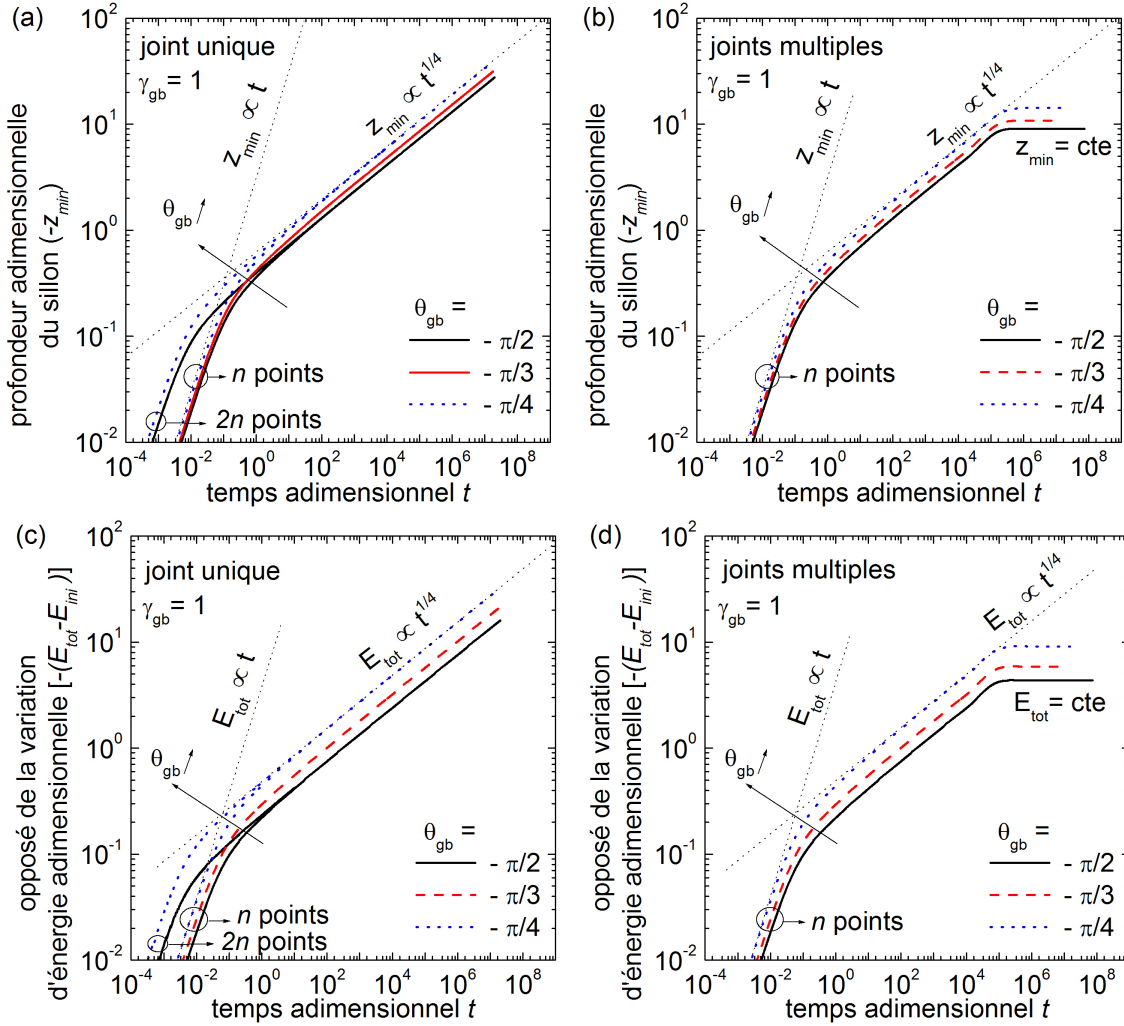


FIG. 9.3 – Variation de la profondeur adimensionnelle du sillon $-z_{min}$ (a et b) et de l'énergie adimensionnelle E_{tot} par rapport à l'énergie initiale E_{ini} (c et d), aux abords d'un joint de grains d'énergie $\gamma_{gb} = 1$ et pour différentes orientations θ_{gb} . a et c : évolution d'un système avec un joint de grains unique. b et d : évolution d'un système avec des joints de grains multiples parallèles entre eux et séparés d'une période adimensionnelle prise égale à 100 (ceci revient à dire que la longueur d'adimensionnalisation est la distance entre les joints divisée par 100). Les échelles sont respectées sur les quatre graphes.

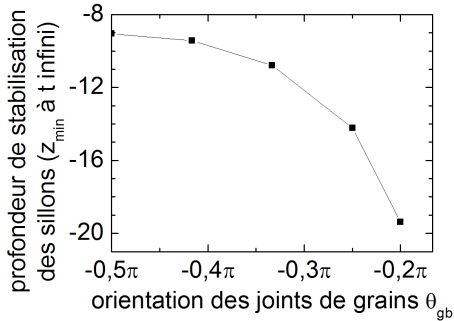


FIG. 9.4 – Profondeur de stabilisation des sillons pour des joints de grains séparés d'une distance adimensionnelle de 100, en fonction de l'orientation des joints de grains.

La Fig. (9.5) montre l'évolution de $-z_{min}$ et E_{tot} en fonction du temps pour différentes énergies de joint de grains γ_{gb} . Nous retrouvons les différents domaines discutés ci-dessus. Remarquons que plus l'énergie du joint de grains est élevée, plus le sillon se creuse rapidement et plus la perte en énergie du système est importante.

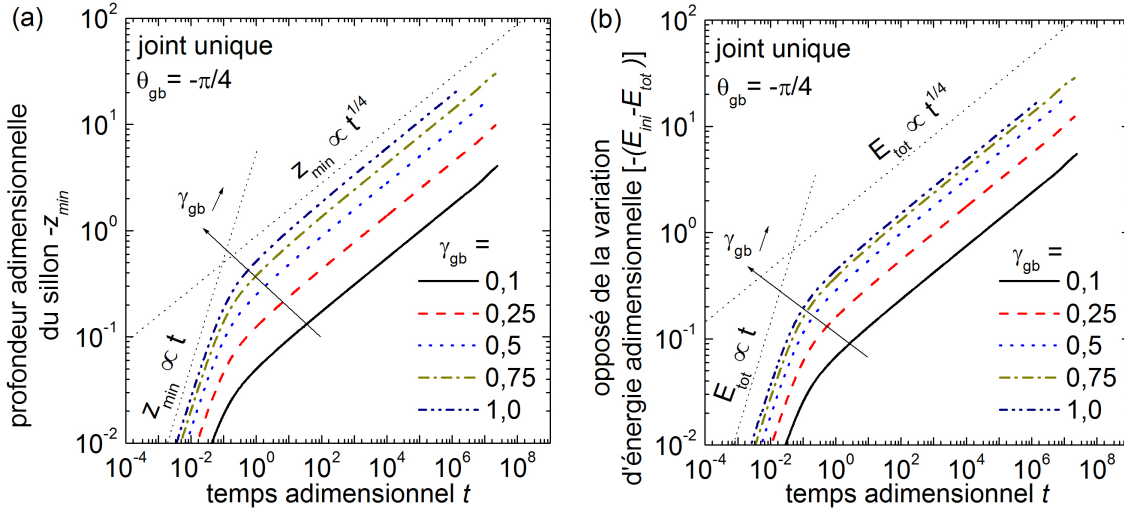


FIG. 9.5 – Variation de la profondeur adimensionnelle du sillon $-z_{min}$ (a) et de l'énergie adimensionnelle E_{tot} par rapport à l'énergie initiale E_{ini} (b), aux abords d'un joint de grains d'orientation $\theta_{gb} = -\pi/4$ et pour différentes énergies γ_{gb} .

Nous allons maintenant détailler plus particulièrement l'équilibre du point triple en analysant les différents angles le caractérisant.

9.2.3 Analyse de l'équilibre de la ligne triple

La ligne triple est caractérisée par trois angles : l'angle diédral ψ et les angles θ_g et θ_d (Fig. 9.1), dont nous allons étudier les évolutions temporelles. Les Figs. (9.6.a) et (9.6.b) montrent l'évolution au cours du temps de l'angle diédral ψ , à partir d'une surface initialement plane et horizontale ($\psi = \pi$). L'angle diédral se stabilise sur un angle d'équilibre dépendant de l'énergie γ_{gb} et de l'orientation θ_{gb} du joint de grains. Il est d'autant plus faible que l'énergie du joint est grande et que son orientation est proche de l'horizontale.

Avec les conventions de signes choisies, les trois angles ψ , θ_g et θ_d sont liés par la relation (Fig. 9.1) :

$$\theta_d + \psi - \theta_g = \pi \quad (9.1)$$

Il faut donc deux équations supplémentaires pour déterminer complètement les conditions d'équilibre de la ligne triple. Usuellement dans la littérature [96–112], l'angle d'équilibre est imposé en considérant que les équations de Young–Dupré (Annexe B) sont vérifiées. Ces équations conduisent à :

$$\cos\left(\frac{\psi}{2}\right) = \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{surf}} \quad (9.2)$$

Toutefois, ici, aucune condition entre θ_g et θ_d n'est fixée. En effet, les équations de Young–Dupré (Annexe B) ne sont valables que lorsque la ligne triple est libre dans les deux directions

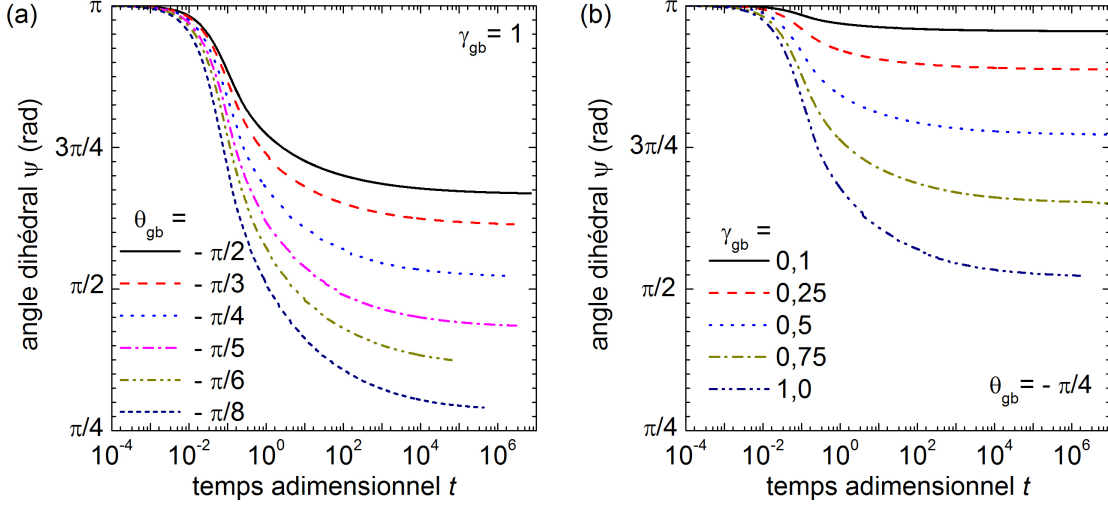


FIG. 9.6 – Évolution de l'angle diédral ψ en fonction du temps, (a) pour différentes orientations θ_{gb} avec $\gamma_{gb} = 1$, et (b) pour différentes énergies de joint de grains γ_{gb} avec $\theta_{gb} = -\pi/4$.

perpendiculaires à cette ligne. Or, la ligne triple n'est libre que dans une seule direction : la direction du joint de grains. De plus, les angles ne sont pas forcés mais sont des résultats de simulations. Nous constatons sur la Fig. (9.7) que la fonction angulaire $\cos(\psi/2) \sin(-\theta_{gb} + (\theta_g + \theta_d)/2)$ tend vers la valeur $\gamma_{gb}/(2\gamma_{surf})$, quelles que soient les valeurs de θ_{gb} et γ_{gb} . Ce résultat est en accord avec l'équation d'équilibre de la ligne triple (Éq. B.19). En effet, notre écriture analytique du potentiel au point triple pendant le creusement du sillon conduit à :

$$\cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_g + \theta_d}{2} - \theta_{gb}\right) = \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{surf}} \quad (9.3)$$

Cette équation d'équilibre n'est autre que la projection de l'équation générale vectorielle de l'équilibre de la ligne triple (Éq. B.36) selon la direction du joint de grains, c'est-à-dire la direction de liberté de la ligne triple. La dernière équation nécessaire à la détermination complète de l'équilibre du point triple serait donnée par une analyse plus globale du système, en considérant par exemple une continuité du potentiel, ou une proportionnalité entre les quantités de matière éjectées de part et d'autre du joint. Cette égalité ferait intervenir la direction définie par la surface plane loin du point triple. Néanmoins, à l'heure actuelle, aucune analyse ni calcul n'ont abouti à une équation d'équilibre probante. Avançons simplement, au regard des résultats de la Fig. (9.8), mais sans analyse physique étayée, que θ_g est proche de $-\theta_d$ pour θ_{gb} entre $-\pi/2$ et $-\pi/4$ et ce quelle que soit l'énergie de surface des grains.

9.2.4 Conclusion sur l'étude du creusement aux abords d'un joint de grains

En conclusion sur cette étude du creusement aux joints de grains, nous retrouvons la dynamique du creusement lié à la diffusion de surface caractérisée par des lois en $t^{1/4}$. De plus, notre formalisme nous permet de tirer une loi d'équilibre dans le cas d'un joint de grains fixe (Éq. 9.3). Cette loi a été vérifiée pour des orientations et énergies de joints de grains quelconques.

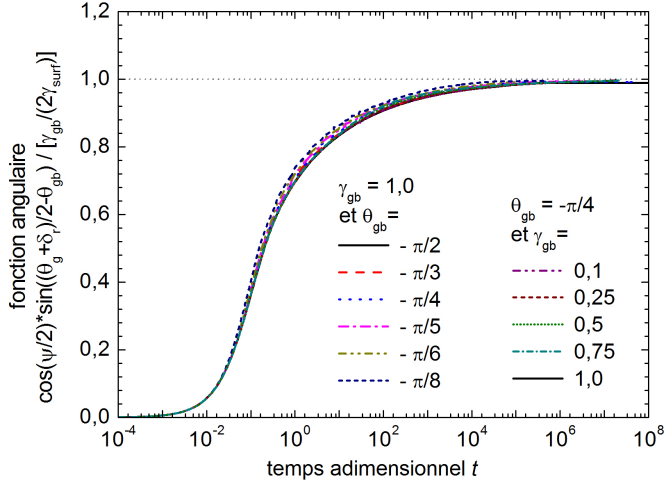


FIG. 9.7 – Fonction angulaire $\cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_g + \theta_d}{2} - \theta_{gb}\right) / \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{surf}}$ pour différentes orientations θ_{gb} et énergies γ_{gb} du joint de grains.

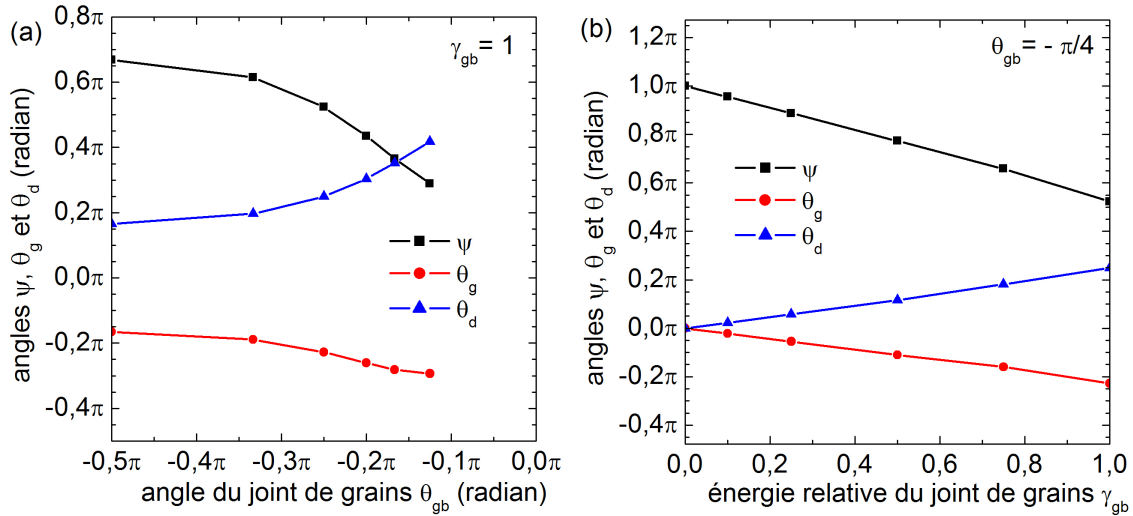


FIG. 9.8 – Angle diédral ψ et angles θ_g et θ_d , à l'équilibre ($t \rightarrow \infty$) en fonction de (a) l'angle θ_{gb} et (b) l'énergie γ_{gb} de joint.

9.3 Frittage

De façon générale, le frittage, « sintering » en anglais, est une densification d'un matériau en phase solide. Ce procédé est très utilisé en métallurgie des poudres, comme l'illustre la Fig. (9.9). Nous allons nous intéresser ici au frittage de grains de même espèce, sans liant, dans le cas où le phénomène de transport conduisant à la densification des grains est la diffusion de surface.

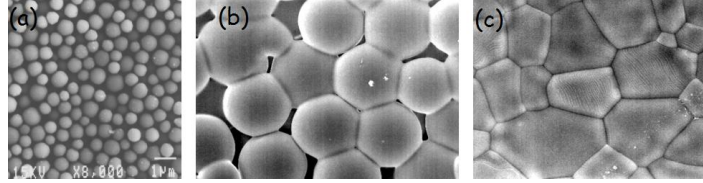


FIG. 9.9 – Illustration du phénomène de frittage d'une poudre de Ta_2O_5 [125]. Étape initiale (a), intermédiaire (b) et finale (c). Les grains initialement séparés (a), coalescent en formant des joints de grains (b, c).

9.3.1 Système

Pour simplifier, nous considérons un système de deux grains de même taille, initialement circulaires et en contact ponctuel. Ce système a été étudié numériquement [113–116], mais toujours en considérant l'équilibre au point triple défini par l'Éq. (9.2). Nous allons traiter ce système en coordonnées 2D–cartésiennes (invariance par translation suivant la troisième direction), ce que ne retranscrit pas le système de grains sphériques.⁸ Ce système « d'école » n'est donc donné que comme exemple d'application de simulations par MOVEFILM.

9.3.2 Évolution morphologique

(i) Évolution de la surface

Lors de l'évolution du système nous pouvons dégager trois étapes (Fig. 9.10). Tout d'abord, les grains coalescent en formant un joint qui croît, jusqu'au temps adimensionnel d'environ une unité. Le système est ensuite dans un état métastable, et n'évolue que peu (jusqu'à un temps de quelques unités pour $\gamma_{gb} = 1$ et jusqu'à au moins 10 pour $\gamma_{gb} = 0,1$). Dans cet état, remarquons que l'angle diédral est plus ouvert pour une énergie de joint de grains plus faible. Enfin, le système évolue extrêmement rapidement, un grain grossissant au dépend de l'autre, c'est le mûrissement d'Ostwald.⁹

(ii) Évolution de la longueur du joint de grains et de l'énergie du système

À l'image des grandeurs étudiées pendant le creusement du joint de grains (§ 9.2), nous avons choisi de détailler plus particulièrement la variation temporelle de la longueur du joint de

⁸Il faudrait simuler le système en 2D–axisymétrie pour retranscrire le système de grains sphériques.

⁹Cette dernière étape est déclenchée par un bruit numérique sans signification physique, mais le phénomène de mûrissement d'Ostwald reste physique.

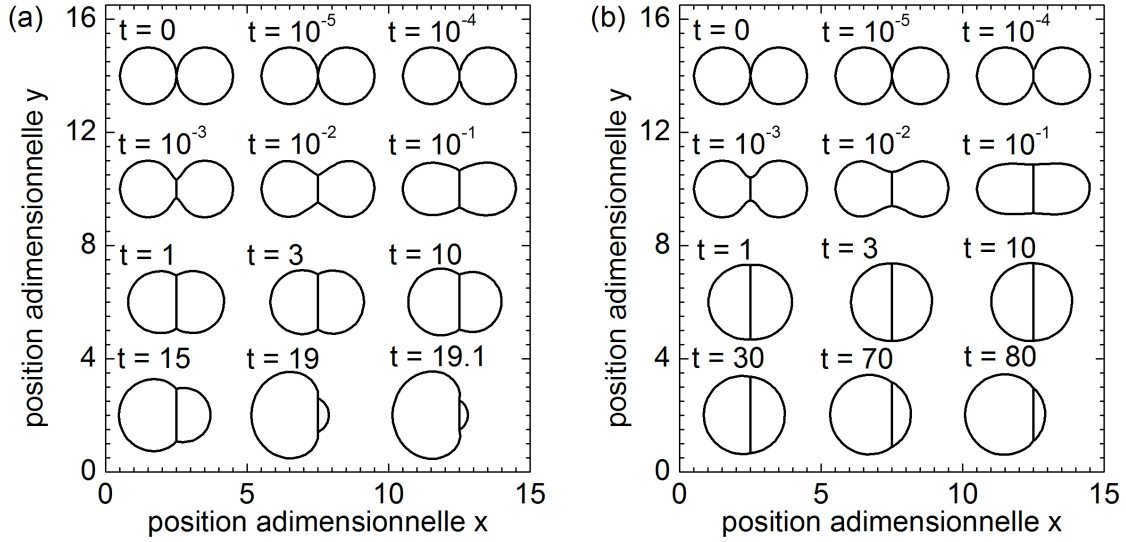


FIG. 9.10 – Évolution de deux grains initialement circulaires de rayon égal à une unité adimensionnelle et en contact tangent, avec une énergie de surface isotrope, et avec une énergie de joint de grains γ_{gb} égale à l'énergie de surface libre γ_{surf} (a) et $0,1\gamma_{surf}$ (b).

grains ℓ_{cou} et l'énergie totale du système E_{tot} .¹⁰ Nous discernons clairement sur la Fig. (9.11) les différentes étapes du frittage énoncées ci-dessous. La première étape (1) est une stabilisation numérique, aux temps très courts, à l'image du creusement au joint de grains. Puis, lors de l'étape de coalescence (2), la taille du joint augmente rapidement et la variation d'énergie est proche d'une loi $\Delta E = E_{tot} - E_{ini} \propto t^{0,15}$. Ensuite, le système est métastable (3) : la longueur du joint et l'énergie sont quasiment constantes. Enfin, pendant le mûrissement d'Ostwald (4), la taille du joint diminue drastiquement tandis que l'énergie du système diminue rapidement.

9.3.3 Conclusions de l'étude du frittage

Bien que nous retrouvons les étapes du frittage [116], la géométrie de la fin du mûrissement d'Ostwald ne correspond pas à la réalité étant donné que le joint de grains est supposé fixe et que sa dynamique n'est pas simulée. En effet, nous nous attendons à ce que le joint se courbe au fur et à mesure du mûrissement en raison des tensions des surfaces libres. Une perspective serait de simuler le joint de grains comme une interface et de traiter le problème en 2D-axisymétrie.

¹⁰Rappelons que la référence de l'énergie totale du système E_{tot} est l'énergie à l'état initial E_{ini} , et que, sont comprises dans E_{tot} , les variations des énergies liées aux surfaces libres des grains ainsi que la variation de l'énergie liée au joint de grains par la diminution de sa taille.

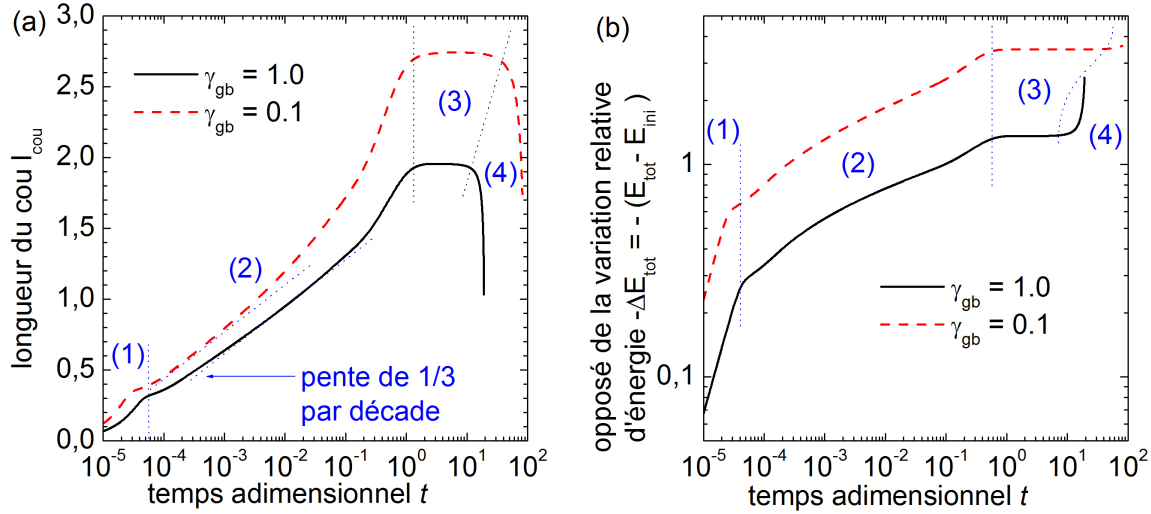


FIG. 9.11 – Évolutions temporelles relatives à la Fig. (9.10) de la longueur adimensionnelle du joint de grains ℓ_{cou} (a) et de la variation de l'énergie totale adimensionnelle $\Delta E = E_{tot} - E_{ini}$, où E_{ini} est l'énergie initiale et E_{tot} comprend les énergies à la surface des grains et l'énergie du joint de grains. Nous retrouvons les étapes de stabilisation numérique (1), de coalescence (2), de métastabilité (3) puis de mûrissement d'Ostwald (4).

9.4 Discussion et conclusions de l'étude du joint de grains

Notre formalisme permet de retrouver la dynamique du creusement au joint de grains ainsi que les différentes étapes du frittage. Soulignons que, sous l'hypothèse d'un joint fixe, l'équilibre de l'état quasi-statique de la ligne triple est déterminé non pas par l'équilibre donné par les équations de Young–Dupré mais par l'Éq. (9.3).

Une des limitations mise en évidence est l'absence de la simulation de la dynamique de l'interface entre les grains. Dans la perspective de la prendre en compte, l'expression du potentiel du point triple a été calculée dans le cas où ce dernier a deux degrés de liberté (Annexe B.3). Le déplacement du point triple a également été calculé en tenant compte de la conservation de matière de chaque espèce.¹¹ Des systèmes polycristallins en présence ou non d'un gaz environnant et d'un substrat pourraient alors être simulés par MOVEFILM pour modéliser l'évolution de systèmes polycristallins quelconques.

Si les grains n'ont pas la même composition, le déplacement du point triple est complètement déterminé par la conservation des espèces des deux grains indépendamment.¹² Si le joint de grains sépare deux espèces identiques, la modélisation autorise le transport de matière d'un grain vers l'autre. Le déplacement du point triple est donc déterminé par la conservation globale de la matière et par la direction du joint de grains. Dans les deux cas, il est nécessaire de rajouter le coefficient de diffusion sur le joint de grains comme paramètre macroscopique additionnel. D'un point de vue physique, ce coefficient devrait être nettement plus faible que le coefficient de diffusion sur les surfaces libres. Une compétition entre la réalisation des conditions d'équilibre de la ligne triple et une courbure du joint est donc prévue. En effet, le respect de l'équilibre sur la ligne triple demande une courbure du joint de grains qui est

¹¹ Cette analyse n'a pas été, à l'heure actuelle, implémentée dans MOVEFILM.

¹² Il n'y a alors pas de phénomène de mûrissement d'Ostwald, dans le cas du frittage.

énergétiquement défavorable.

En outre, il peut paraître aberrant de considérer un glissement du joint de grains si l'on considère un coefficient de diffusion très faible sur le joint de grains. En effet, un glissement — c'est à dire une translation sans modification de la courbure — du joint rectiligne, sous-entend une diffusion très rapide le long du joint de grains pour ramener celui-ci rectiligne. En d'autres termes, le glissement du joint de grains nécessite qu'un atome sur le joint de grains et loin du point triple subisse les effets du déplacement du point triple de façon quasi-instantanée. Il est néanmoins prévu un pseudo-glissement du joint de grains en considérant une anisotropie probablement très élevée de l'énergie du joint de grains. Ce glissement du joint de grains apparaît lors de l'étude analytique du creusement du joint de grains en état quasi-stationnaire [1], en faisant l'hypothèse que la ligne triple soit en équilibre dans les deux directions (équilibre donné par l'équation de Young-Dupré). Or, ici, l'équilibre de la ligne triple n'est pas forcé et nous nous apercevons, à l'issue de nos simulations, que l'équilibre, donné par l'Éq. (9.3), est vérifié dans la direction parallèle au joint de grains qui est la direction libre du joint. Pendant le creusement, le système atteint un état quasi-stationnaire où l'équilibre dans la seconde direction (perpendiculaire au joint de grains) serait déterminé par l'orientation du joint. L'équation pour résoudre ce problème n'est pas encore déterminée à ce jour.

Conclusion générale

Les deux objectifs fixés en début de thèse, à savoir la compréhension des phénomènes d'agglomération de films minces de silicium sur isolant et la proposition de solutions technologiques, ont été atteints. Ce manuscrit rend compte de la finalisation du premier objectif et les dépôts de brevets en cours témoignent de la réalisation du second.

Lors de cette thèse, nous avons développé un outil numérique MOVEFILM codé en langage C++, modélisant la diffusion de surface. Celui-ci a été initialement développé pour étudier l'évolution morphologique d'un film isotrope non contraint sur isolant, en utilisant la notion de potentiel de diffusion. Ensuite, son champ d'application a été élargi à un film présentant une énergie de surface anisotrope, puis à un film pré-contraint par le substrat, et ensuite à des systèmes composés d'un nombre quelconque de fragments en contact ou non avec le substrat. Puis, il a été élargi à des systèmes axisymétriques. Enfin, la prise en compte de joints de grains a été mise en œuvre. Les résultats de simulations ont été comparés à des études expérimentales sur films non contraints puis contraints, et enfin sur des nanofils. La méthodologie de recherche énoncée en introduction générale a donc été la ligne de conduite de ce projet de thèse : ce manuscrit fait figurer les trois facettes de ce travail — théorie, simulation et expérience — interagissant et s'enrichissant mutuellement.

Les deux premières parties de ce manuscrit répondent à la problématique initiale de l'agglomération de films minces et la troisième correspond à une ouverture sur d'autres systèmes.

La première partie porte sur l'étude du démouillage de films minces non contraints. La partie expérimentale souligne l'importance de l'anisotropie et met en particulier en évidence les directions cristallines préférentielles $\langle 510 \rangle$ lors du phénomène de démouillage. Dans le traitement numérique, nous avons introduit une formulation discrète du potentiel de diffusion, tant en surface que sur la ligne triple entre le film, le substrat et le gaz. Cette formulation nous permet d'expliquer que le démouillage de films non contraints est amplement gouverné par les conditions sur la ligne triple. Nous quantifions le temps de fragmentation du film et le nombre d'agglomérats formés, ceci pour un film d'énergie de surface isotrope et anisotrope.

La deuxième partie porte sur les modifications morphologiques sous l'effet de contraintes élastiques. Dans la partie expérimentale, nous montrons que le schéma de démouillage des films contraints est similaire à celui des films non-contraints. Néanmoins, nous n'avons pas observé de manifestation expérimentale de l'instabilité d'« Asaro-Tiller-Grinfeld » (ATG) permettant une relaxation partielle de l'énergie élastique du film, phénomène en compétition avec l'effet capillaire lissant la surface. Cependant, la partie numérique a permis de décrire le développement des instabilités ATG jusqu'à la non-linéarité du phénomène. Nous mettons en évidence une forme d'équilibre nouvelle, quand le substrat est très rigide, où la surface libre développe l'instabilité d'ATG en laissant une épaisseur résiduelle du film. Les formes d'équilibre possibles (film plan, film présentant une épaisseur résiduelle et film morcelé) dépendent des différents paramètres que sont l'épaisseur du film, la déformation biaxiale imposée

à l'interface par le substrat et la rigidité relative du substrat par rapport à celle du film. Pour traiter le problème du démouillage de motifs minces (films fins) et contraints, nous proposons une expression du potentiel de diffusion sur la singularité mécanique qu'est la ligne triple, lieu où la densité d'énergie élastique tend théoriquement vers l'infini d'après la théorie classique de la mécanique. Sa complexité nous a amené à proposer une solution numérique simplifiée pour traiter le problème. Nous mettons en évidence des instabilités particulières, différentes des instabilités sur les motifs non contraints et des instabilités de films infinis contraints.

La troisième et dernière partie, ouvre la problématique de la diffusion de surface à des systèmes autres que des films minces. Dans un premier temps, par l'étude de l'évolution des nanofils sous recuit hydrogène, nous observons, tant expérimentalement que numériquement, l'effet original qu'est le pincement aux extrémités des nanofils, au voisinage des contacts, conduisant à la rupture des fils. De plus, nous pouvons classer chronologiquement les effets du recuit sur nanofils : le lissage (diminution de la rugosité), l'arrondissement des fils et le pincement à leurs extrémités. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution de systèmes axisymétriques. Nous montrons que les facteurs de forme caractéristiques de ces systèmes à symétrie de révolution sont faibles et les systèmes portant un intérêt sont donc facilement réalisables technologiquement. L'un des intérêts de cette thèse fut d'inventer des formes initiales réalisables par photolithographie pouvant conduire, par diffusion de surface, à des dispositifs originaux répondant à un besoin industriel. Enfin, dans un troisième temps, nous introduisons la notion de joint de grains et simulons le déplacement du point triple (entre deux grains et le gaz environnant), qui induit un creusement aux abords du joint de grains. Nous proposons pour cela une nouvelle formulation de l'équilibre au point triple.

Citons, en exemples de perspectives à ce travail, la possibilité d'élargir le code numérique MOVEFILM en trois dimensions, ce qui permettrait d'expliquer les effets tridimensionnels du démouillage expérimental, entre autres les effets 3D de l'anisotropie. De plus, un outil de simulation 3D permettrait d'affiner la prospective déjà entamée sur les systèmes axisymétriques, riches en propriété intellectuelle. Ceci pourrait également permettre d'affiner l'intérêt technologique de ces nouveaux systèmes.

L'étude d'autres conditions expérimentales de recuit peuvent également être envisagées en changeant par exemple la nature du gaz, les pressions partielles des espèces gazeuses, les épaisseurs et contraintes du film, ou bien la nature du matériau constituant le film. Cela devra donc s'appuyer sur un grand nombre d'expériences et sur l'utilisation des outils de caractérisation adéquats. De plus, des expériences sur les structures imaginées au Chap. 8 pourraient être conduites.

Jusqu'à présent, les expériences ont été comparées à des résultats d'un outil de simulation utilisant un modèle continu (MOVEFILM). Il peut être envisagé de comparer ces deux points à des résultats issus de simulations atomistiques de type Monte-Carlo cinétique.

Dans la continuité du Chap. 3, nous pourrions simuler le démouillage de films minces possédant une anisotropie de l'énergie de surface et aussi une anisotropie du coefficient de diffusion de surface, points déjà codés dans MOVEFILM en 2D.

De même pour le Chap. 9, nous pourrions modéliser la totalité du joint de grains et non simplement le point triple. Nous pourrions alors aller jusqu'à l'étude de l'évolution de grains de nombre et disposition aléatoires. Imaginons pour quantifier les paramètres matériaux, un ajustement du coefficient d'adimensionnalisation, seul nécessaire pour faire le lien avec l'expérience, par exemple sur du « grooving », pour paramétrer les entrées de MOVEFILM. À partir de ces deux derniers points, il serait alors envisageable de quantifier le temps caractéristique du frittage par mûrissement d'Ostwald (c'est-à-dire l'accroissement de certains grains au dépend

des grains adjacents). Ce point est d'un intérêt technologique tant micro-électronique que métallurgique puisque ce phénomène permet d'améliorer la cristallinité et ainsi la résistance du matériau.

Enfin, des perspectives plus lointaines consisteraient à élargir l'outil numérique pour prendre en compte l'apport de matière par épitaxie ainsi que les transports de matière que sont la diffusion par le volume et l'évaporation/condensation en surface. Cette dernière ouverture devra être envisagée en lien avec des expériences à haute température (proche du point de fusion).

Annexes

Annexe A

Calcul du potentiel

Dans cette annexe, les calculs pour obtenir une forme du potentiel pouvant être écrite dans le code numérique, ne dépendant que de la position des points de la surface discrétisée et des valeurs des énergies des arêtes, sont détaillés. L'écriture du potentiel est le point clef du code MOVEFILM permettant de s'affranchir de l'hypothèse des faibles courbures et de simuler tout système présentant un γ -plot¹ dérivable par morceaux. De plus, l'analyse détaillée ici sera étendue au point triple à l'annexe B. Nous verrons en fin de cette annexe que notre écriture discrète du potentiel est équivalente, aux faibles courbures, à celle d'Herring [12].

Selon la thermodynamique, tout système tend à minimiser son énergie. Le phénomène physique considéré ici, c'est-à-dire le moyen de minimiser l'énergie du système est le mouvement d'atomes à la surface. Une méthode pour décrire ce phénomène est donc d'introduire un potentiel de diffusion de surface comme une mesure de la propension d'un atome à se déplacer le long de la surface en raison d'une variation d'énergie. Par définition, le potentiel de diffusion de surface est donc la modification de l'énergie libre \mathcal{G} (la variation de la cause) par rapport à la variation du nombre d'atomes à la surface N (la variation de l'effet), et s'écrit mathématiquement [12] :

$$\mu = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N} \right)_{T, \varepsilon} \quad (\text{A.1})$$

Nous cherchons donc la variation d'énergie liée à une variation du nombre d'atomes. Pour cela, nous imaginons un déplacement infinitésimal $\delta \eta_i$ du point M_i considéré, engendrant un incrément de volume δV_i et une modification de l'énergie $\delta \mathcal{G}_i$ (Fig. A.1). Un déplacement $\delta \eta_i$ parallèle à la courbe iso-matière ne permettant pas d'incrément de matière, nous considérons un déplacement suivant la perpendiculaire à la courbe iso-matière c'est-à-dire dans la direction de déplacement permettant une variation de la quantité de matière. Dans le cas 2D-cartésien (invariance par rotation) non contraint, les courbes iso-matière liées au déplacement du point M_i sont exactement parallèles à la droite (M_{i-1}, M_{i+1}) . Dans le cas 2D-cartésien contraint, nous supposons que les états de déformations entre M_{i-1} et M_i et entre M_i et M_{i+1} ne varient que très peu, ce qui nous permet également de considérer les parallèles à (M_{i-1}, M_{i+1}) comme courbes iso-matière.² Quant au cas 2D-axisymétrique, les courbes iso-matières devront être calculées en chaque point.

¹voir l'annexe C pour des précisions sur les modèles d'énergie de surface.

²La variation du volume atomique par la déformation étant d'ordre un, la variation du volume atomique entre deux points adjacents de la surface est d'ordre deux.

Il suffit alors simplement d'expliciter les deux termes $\delta\mathcal{G}_i(\delta\eta_i)$ et $\delta V_i(\delta\eta_i)$ et de prendre la limite du rapport en faisant tendre le déplacement $\delta\eta_i$ du point M_i vers 0 :

$$\mu_i = \Omega^0 \lim_{\delta\eta_i \rightarrow 0} \left(\frac{\delta\mathcal{G}_i(\delta\eta_i)}{\delta V_i(\delta\eta_i)} \right) \quad (\text{A.2})$$

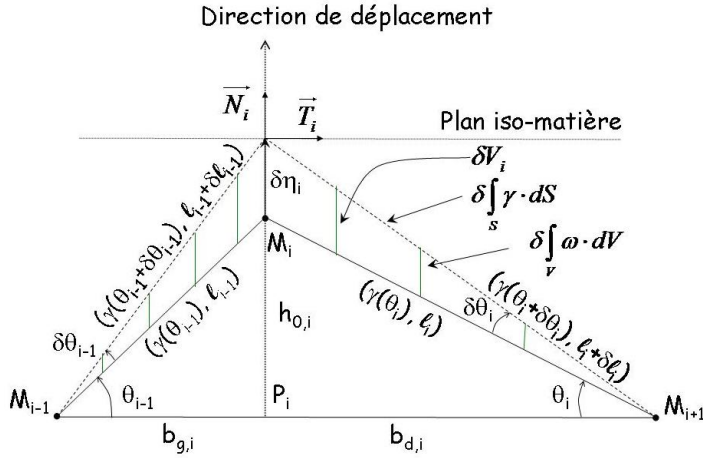


FIG. A.1 – Schéma de la surface proche du point M_i non positionné à la limite du système pour le calcul du potentiel. ℓ_{i-1} (respectivement ℓ_i) et $\gamma_{i-1} \equiv \gamma(\theta_{i-1})$ (respectivement $\gamma_i \equiv \gamma(\theta_i)$) sont la longueur et l'énergie de surface du segment $[M_{i-1}, M_i]$ (respectivement $[M_i, M_{i+1}]$). b_i est la longueur du segment $[M_{i-1}, M_{i+1}]$. δV_i et $\delta \int_S \gamma dS$ sont respectivement les incréments de volume et d'énergie de surface après un déplacement $\delta\eta_i$ du point M_i perpendiculairement au plan iso-matière.

Il est nécessaire également de savoir quels travaux prendre en compte dans l'énergie libre de Gibbs \mathcal{G} . Pour notre problème, nous considérons le travail de surface lié à la force capillaire par l'intermédiaire de l'énergie de surface γ , ainsi que le travail volumique lié à force élastique du matériau par l'intermédiaire de l'énergie élastique ω (Chap. 1) :

$$\mathcal{G} = \int_S \gamma dS + \int_V \omega dV, \quad (\text{A.3})$$

où S définit la surface libre de l'élément considéré et V son volume.

L'opérateur « dérivée » étant linéaire, nous nous autorisons, dans l'expression du potentiel total μ_{tot} , à dissocier les parties capillaire μ_{cap} et élastique μ_{el} liées respectivement aux travaux surfacique et volumique :

$$\mu_{cap} = \frac{\partial}{\partial N} \int_S \gamma dS \quad \text{et} \quad \mu_{el} = \frac{\partial}{\partial N} \int_V \omega dV \quad (\text{A.4})$$

Voyons maintenant le détail des calculs géométriques pour chacune des parties capillaire et élastique.

A.1 Forme discrète de la partie capillaire du potentiel μ_{cap}

A.1.1 À contraintes nulles

Les expressions discrètes des parties capillaires de l'énergie libre, avant et après déplacement imaginaire du point M_i parallèlement à la droite (M_{i-1}, M_{i+1}) , d'une quantité $\delta\eta_i$ prennent la forme :

$$\mathcal{G}_{cap,i}(0) = \gamma(\theta_{i-1})\ell_{i-1} + \gamma(\theta_i)\ell_i \quad (\text{A.5})$$

$$\mathcal{G}_{cap,i}(\delta\eta_i) = \gamma(\theta_{i-1} + \delta\theta_{i-1})(\ell_{i-1} + \delta\ell_{i-1}) + \gamma(\theta_i + \delta\theta_i)(\ell_i + \delta\ell_i), \quad (\text{A.6})$$

où les différents termes sont définis à la Fig. (A.1). Au premier ordre, la variation d'énergie engendrée est :

$$\delta\mathcal{G}_{cap,i}(\delta\eta_i) = \gamma(\theta_{i-1})\delta\ell_{i-1} + \gamma(\theta_i)\delta\ell_i + \left.\frac{\delta\gamma}{\delta\theta}\right|_{\theta_{i-1}} \delta_{i-1}\ell_{i-1} + \left.\frac{\delta\gamma}{\delta\theta}\right|_{\theta_i} \delta_i\ell_i + o(\delta\eta_i) \quad (\text{A.7})$$

Par des considérations géométriques :

$$\ell_{i-1} = \sqrt{b_{g,i}^2 + h_0^2} \quad (\text{A.8})$$

$$\ell_{i-1} + \delta\ell_{i-1} = \sqrt{b_{g,i}^2 + (h_0 + \delta\eta_i)^2} \quad (\text{A.9})$$

D'où :

$$\delta\ell_{i-1} = \frac{h_0}{\ell_{i-1}}\delta\eta_i + o(\delta\eta_i) \quad (\text{A.10})$$

De même :

$$\delta\ell_i = \frac{h_0}{\ell_i}\delta\eta_i + o(\delta\eta_i) \quad (\text{A.11})$$

Pour calculer $\delta\theta_{i-1}$, nous utilisons la relation suivante :

$$\tan(\delta_{i-1} + \delta\theta_{i-1}) - \tan(\delta_{i-1}) = [1 + \tan^2(\theta_{i-1})] \delta\theta_{i-1} + o(\delta\theta_{i-1}) \quad (\text{A.12})$$

Ce qui conduit, en explicitant les tangentes en fonction des longueurs (Fig. A.1) :

$$\delta\theta_{i-1} = \frac{b_{g,i}\delta\eta_i}{\ell_{i-1}^2} + o(\delta\eta_i) \quad (\text{A.13})$$

De même :

$$\delta\theta_i = -\frac{b_{d,i}\delta\eta_i}{\ell_i^2} + o(\delta\eta_i) \quad (\text{A.14})$$

À contraintes nulles, le volume atomique Ω est constant et est noté Ω^0 . Ceci permet de manipuler indifféremment un incrément de matière δN et un incrément de volume δV , au facteur multiplicatif Ω^0 près. Par des considérations géométriques, l'incrément de volume δV_i est aisément calculé :³

$$\delta V_i(\delta\eta_i) = \frac{1}{2}\delta\eta_i (b_{g,i} + b_{d,i}) \quad (\text{A.15})$$

En prenant le rapport $\delta\mathcal{G}(\delta\eta_i)$ sur $\delta V_i(\delta\eta_i)$ et en passant à la limite $\eta_i \rightarrow 0$, il vient :

$$\mu_{cap,i} = \frac{2\Omega_0}{b_{g,i} + b_{d,i}} \left(\frac{h_{0,i}}{\ell_{i-1}}\gamma_{i-1} + \frac{h_{0,i}}{\ell_i}\gamma_i + \frac{b_{g,i}}{\ell_{i-1}}\gamma'_{i-1} - \frac{b_{d,i}}{\ell_i}\gamma'_i \right), \quad (\text{A.16})$$

où γ'_i est la dérivée de γ par rapport à θ prise en θ_i . Cette dernière équation peut s'écrire en fonction des angles :

$$\mu_{cap,i} = \frac{2\Omega_0}{b_{g,i} + b_{d,i}} (\gamma_{i-1} \sin \theta_{i-1} - \gamma_i \sin \theta_i + \gamma'_{i-1} \cos \theta_{i-1} - \gamma'_i \cos \theta_i) \quad (\text{A.17})$$

Nous remarquons que les deux premiers termes correspondent à l'énergie de surface et sont toujours stabilisant alors que les 2 derniers correspondent à la dérivée de l'énergie de surface et leur rôle est stabilisant pour des plans minima en énergie et déstabilisant pour des maxima. A la limite des faibles courbures (θ_{i-1} et θ_i tendant vers 0) et pour un triangle (M_{i-1}, M_i, M_{i+1}) isocèle, nous retrouvons l'expression de Herring [12] : $\mu = \kappa(\gamma + \gamma'')$, où κ est la courbure.

³Par notre modèle 2D, l'incrément de volume est pris comme un incrément de surface.

A.1.2 À contraintes non nulles

À contraintes non nulles, les calculs sont presque identiques à ceux de la section précédente, excepté que le volume atomique dépend maintenant de la trace du tenseur des déformations $Tr[\underline{\underline{\varepsilon}}]$ par :

$$\Omega = \Omega^0(1 + Tr[\underline{\underline{\varepsilon}}]) \quad (\text{A.18})$$

Au lieu de calculer l'incrément de matière δN suite au déplacement infinitésimal $\delta \eta$ par $\delta N = \Omega^0 \delta V$, nous utilisons l'expression :

$$\delta N = \int \frac{dV}{\Omega}, \quad (\text{A.19})$$

où l'intégrale est prise sur le volume rajouté suite à l'incrément $\delta \eta$. Nous sommes donc amenés à déterminer l'état élastique de la matière rajoutée. Nous faisons l'hypothèse que cette accréction locale de matière prend l'état de déformations de la matière sous-jacente. Cette hypothèse est appelée « hypothèse d'homoépitaxie ». Pour poursuivre les calculs, il faut savoir que l'outil de simulation mécanique CASTEM, calcule les densités de l'énergie élastique ω_i et les états de déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}_i$ sur les sommets M_i des éléments finis. Nous récupérons ces valeurs aux points de la surface discrétisée. À chaque point M_i est donc associé l'état élastique $(\omega_i, \underline{\underline{\varepsilon}}_i)$. Les déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}_i$ aux points M_i sont écrites sous la forme de tenseurs symétriques :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_i = \begin{pmatrix} \varepsilon_i^1 & \varepsilon_i^3 \\ \varepsilon_i^3 & \varepsilon_i^2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.20})$$

La trace des déformations s'écrit alors :

$$Tr[\underline{\underline{\varepsilon}}_i] = \varepsilon_i^1 + \varepsilon_i^2 \quad (\text{A.21})$$

Nous supposons de plus, que d'un point M_i au point suivant M_{i+1} , la déformation élastique varie linéairement de $\underline{\underline{\varepsilon}}_i$ à $\underline{\underline{\varepsilon}}_{i+1}$. En considérant les notations de la Fig. (A.2), nous écrivons donc que les composantes $\varepsilon^m(x)$ des états de déformations entre $x = 0$ et $x = b_{g,i}$ valent :

$$\varepsilon^m(x) = \varepsilon_{i-1}^m + \frac{\varepsilon_i^m - \varepsilon_{i-1}^m}{b_{g,i}} x, \quad (\text{A.22})$$

où m prend les valeurs de 1 à 3 suivant la composante. Le volume atomique $\Omega(x)$ à l'abscisse x entre 0 et $b_{g,i}$ prend la forme :

$$\Omega(x) = \Omega^0 [1 + \varepsilon^1(x) + \varepsilon^2(x)] \quad (\text{A.23})$$

Soit, en explicitant les termes $\varepsilon^1(x)$ et $\varepsilon^2(x)$:

$$\Omega(x) = \Omega^0 \left(1 + Tr[\underline{\underline{\varepsilon}}_{i-1}] + \frac{Tr[\underline{\underline{\varepsilon}}_i] - Tr[\underline{\underline{\varepsilon}}_{i-1}]}{b_{g,i}} x \right) \quad (\text{A.24})$$

la quantité de matière dans la surface hachurée (notée « surf. hach. ») est alors :

$$\delta N_{\text{surf. hach.}} = \int_{\text{surf. hach.}} \frac{dV}{\Omega} = \frac{\delta \eta}{b_{g,i} \Omega^0} \int_0^{b_{g,i}} \frac{x dx}{1 + Tr[\underline{\underline{\varepsilon}}_{i-1}] + \frac{Tr[\underline{\underline{\varepsilon}}_i] - Tr[\underline{\underline{\varepsilon}}_{i-1}]}{b_{g,i}} x} \quad (\text{A.25})$$

Après résolution de l'intégrale et simplification, nous obtenons :

$$\delta N_{\text{surf. hach.}} = \frac{\delta \eta b_{g,i}}{\Omega^0 \left(\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_i}} \right] - \text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_{i-1}}} \right] \right)} \left\{ 1 - \frac{1 + \text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_{i-1}}} \right]}{\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_i}} \right] - \text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_{i-1}}} \right]} \ln \left(\frac{1 + \text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_i}} \right]}{1 + \text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_{i-1}}} \right]} \right) \right\} \quad (\text{A.26})$$

Le développement du logarithme à l'ordre 1 en la déformation conduit à :

$$\delta N_{\text{surf. hach.}} = \frac{\delta \eta b_{g,i}}{2\Omega^0} \left(1 - \frac{\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_{i-1}}} \right]}{3} - \frac{2\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_i}} \right]}{3} \right) \quad (\text{A.27})$$

Le même développement sur la surface quadrillée (notée « surf. quad. »), nous permet de calculer l'incrément de matière δN_i associé au déplacement $\delta \eta_i$ du point M_i :

$$\begin{aligned} \delta N_i &= \delta N_{\text{surf. hach.}} + \delta N_{\text{surf. quad.}} \\ &= \frac{\delta \eta b_{g,i}}{2\Omega^0} \left(1 - \frac{\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_{i-1}}} \right]}{3} - \frac{2\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_i}} \right]}{3} \right) + \frac{\delta \eta b_{d,i}}{2\Omega^0} \left(1 - \frac{\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_{i+1}}} \right]}{3} - \frac{2\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_i}} \right]}{3} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Remarquons que nous pouvons définir un volume atomique Ω_i associé au point M_i par :

$$\Omega_i = \frac{\int_{\text{surf. hach.} + \text{surf. quad.}} dV}{\int_{\text{surf. hach.} + \text{surf. quad.}} \frac{dV}{\Omega}} \quad (\text{A.29})$$

Ce qui nous donne d'après l'Éq. (A.28) :⁴

$$\Omega_i = \Omega^0 (b_{g,i} + b_{d,i}) \left\{ b_{g,i} \left(1 - \frac{\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_{i-1}}} \right]}{3} - \frac{2\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_i}} \right]}{3} \right) + b_{d,i} \left(1 - \frac{\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_{i+1}}} \right]}{3} - \frac{2\text{Tr} \left[\underline{\underline{\varepsilon_i}} \right]}{3} \right) \right\}^{-1} \quad (\text{A.30})$$

Les contraintes $\underline{\underline{\sigma_s}}$ et rigidités $\underline{\underline{C_s}}$ de surfaces sont négligées, ce qui revient à supposer l'énergie de surface indépendante de l'état de contraintes $\underline{\underline{\varepsilon}}$. L'incrément $\delta \mathcal{G}_{\text{cap},i}$ est donc inchangé, et la partie capillaire du potentiel prend donc la forme :

$$\mu_{\text{cap},i} = \frac{2\Omega_i}{b_{g,i} + b_{d,i}} (\gamma_{i-1} \sin \theta_{i-1} - \gamma_i \sin \theta_i + \gamma'_{i-1} \cos \theta_{i-1} - \gamma'_i \cos \theta_i) \quad (\text{A.31})$$

A.2 Forme discrète de la contribution élastique du potentiel μ_{ℓ}

La contribution élastique du potentiel est calculée, comme pour la contribution capillaire, en imaginant un incrément infinitésimal de matière, schématisé par un accroissement de volume V' . La contribution élastique est calculée comme suit :

$$\mu_{\ell} = \lim_{V' \rightarrow 0} \frac{\int_{V'} \omega dV}{\int_{V'} \frac{dV}{\Omega}} \quad (\text{A.32})$$

⁴Remarquons que pour calculer le potentiel au point M_i , les états élastiques des points M_{i-1} , M_i et M_{i+1} prennent respectivement des poids de 1/6, 4/6 et 1/6, quand le triangle (M_{i-1}, M_i, M_{i+1}) est isocèle. De plus, dans le cas non contraint, nous vérifions que Ω_i est égal au volume atomique de référence non contraint Ω^0 .

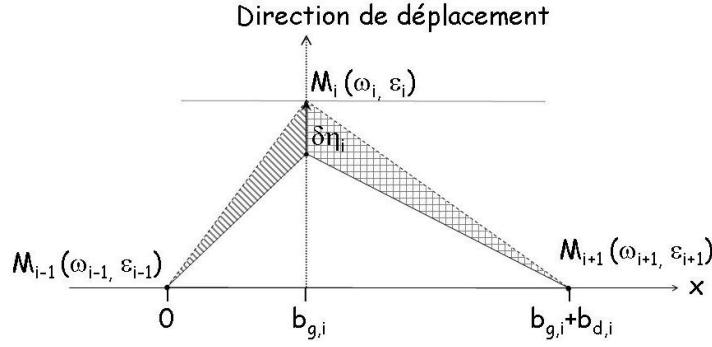


FIG. A.2 – Schéma de la surface proche du point M_i non positionné à la limite du système pour le calcul du potentiel. Les états de déformations ε_i et d'énergies élastiques ω_i sont calculés aux noeuds M_i .

Nous faisons l'hypothèse dite d'homoépitaxie comme exposée à la section précédente (§ A.1.2). Le dénominateur de l'expression (Éq. A.32), correspondant à l'accroissement de la quantité de matière, est calculé à la section (§ A.1.2). Le numérateur, correspondant à l'accroissement de l'énergie élastique peut se calculer en supposant, de la même façon qu'à la section (§ A.1.2), que les déformations varient linéairement entre les points M_i . Il s'agit alors de développer la densité d'énergie élastique définie par :

$$\omega(x) = \frac{1}{2} \sum_{m,n} C_{mn} \varepsilon^m(x) \varepsilon^n(x), \quad (\text{A.33})$$

où n et m prennent les valeurs de 1 à 3, où C_{mn} sont les termes de rigidité et où les termes de déformation $\varepsilon^m(x)$ sont explicités à l'Éq. (A.22). Par le même raisonnement que précédemment, nous calculons les densités d'énergie élastique indépendamment sur la surface hachurée et la surface quadrillée (Fig. A.2). La somme de ces deux termes nous donne :⁵

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{G}_{\text{él},i,\text{quad}} = & \frac{\delta \eta}{12} [b_{g,i} \omega_{i-1} + 3(b_{g,i} + b_{d,i}) \omega_i + b_{d,i} \omega_{i+1}] \\ & + \frac{\delta \eta}{12} b_{g,i} \left[C_{11} \varepsilon_{i-1}^1 \varepsilon_i^1 + C_{22} \varepsilon_{i-1}^2 \varepsilon_i^2 + C_{33} \varepsilon_{i-1}^3 \varepsilon_i^3 \right. \\ & \left. + C_{12} (\varepsilon_{i-1}^1 \varepsilon_i^2 + \varepsilon_{i-1}^2 \varepsilon_i^1) + C_{13} (\varepsilon_{i-1}^1 \varepsilon_i^3 + \varepsilon_{i-1}^3 \varepsilon_i^1) + C_{23} (\varepsilon_{i-1}^2 \varepsilon_i^3 + \varepsilon_{i-1}^3 \varepsilon_i^2) \right] \\ & + \frac{\delta \eta}{12} b_{d,i} \left[C_{11} \varepsilon_{i+1}^1 \varepsilon_i^1 + C_{22} \varepsilon_{i+1}^2 \varepsilon_i^2 + C_{33} \varepsilon_{i+1}^3 \varepsilon_i^3 \right. \\ & \left. + C_{12} (\varepsilon_{i+1}^1 \varepsilon_i^2 + \varepsilon_{i+1}^2 \varepsilon_i^1) + C_{13} (\varepsilon_{i+1}^1 \varepsilon_i^3 + \varepsilon_{i+1}^3 \varepsilon_i^1) + C_{23} (\varepsilon_{i+1}^2 \varepsilon_i^3 + \varepsilon_{i+1}^3 \varepsilon_i^2) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Compte tenu de la complexité de cette relation, faisant de surcroît intervenir les coefficients de rigidité, nous avons utilisé une forme différente de la variation d'énergie élastique au point M_i , en supposant cette fois une densité d'énergie élastique variant linéairement entre les points (et non une déformation variant linéairement entre les points). Par le même raisonnement, cette

⁵Remarquons que les densités d'énergie élastique des points M_{i-1} , M_i et M_{i+1} ont, dans l'expression du potentiel au point M_i , un poids respectivement de 1/12, 6/12 et 1/12, auquel il faut rajouter les termes croisés entre M_{i-1} et M_i (pour un poids de 2/12) et entre M_i et M_{i+1} (pour un poids de 2/12).

analyse nous amène à l'expression :

$$\delta\mathcal{G}_{\text{él},i,\text{lin}} = \frac{\delta\eta_i}{6} [b_{g,i}(\omega_{i-1} + 2\omega_i) + b_{d,i}(\omega_{i+1} + 2\omega_i)] \quad (\text{A.35})$$

Nous pouvons démontrer que la différence des variations d'énergie élastique $\delta\mathcal{G}_{\text{él},i,\text{quad}}$ (dans le cas d'une hypothèse de variation linéaire de la déformation entre les points) et $\delta\mathcal{G}_{\text{él},i,\text{lin}}$ (dans le cas d'une hypothèse de variation linéaire de l'énergie entre les points) vaut :

$$\delta\mathcal{G}_{\text{él},i,\text{quad}} - \delta\mathcal{G}_{\text{él},i,\text{lin}} = \frac{\delta\eta_i}{12} (b_{g,i}\delta\omega_{i-1} - b_{d,i}\delta\omega_i) \quad (\text{A.36})$$

où nous définissons l'énergie $\delta\omega_i$ par la variation de déformation $\underline{\underline{\delta\varepsilon_i}}$:

$$\underline{\underline{\delta\varepsilon_i}} = \underline{\underline{\varepsilon_{i+1}}} - \underline{\underline{\varepsilon_i}} \quad (\text{A.37})$$

$$\delta\omega_i = \frac{1}{2} \sum_{mn} C_{mn} \delta\varepsilon_i^m \delta\varepsilon_i^n \quad (\text{A.38})$$

Nous nous rendons compte que la différence entre les deux approches est au moins du deuxième ordre, voire du troisième ordre en considérant $b_{g,i}$ du même ordre de grandeur que $b_{g,i}$ et $\delta\omega_{i-1}$ du même ordre de grandeur que $\delta\omega_i$. Cette constatation justifie l'utilisation de la forme $\delta\mathcal{G}_{\text{él},i,\text{lin}}$ pour le calcul du potentiel qui prend alors la forme :

$$\mu_{\text{él},i} = \frac{2\Omega_i}{b_{g,i} + b_{d,i}} [b_{g,i}(\omega_{i-1} + 2\omega_i) + b_{d,i}(\omega_{i+1} + 2\omega_i)], \quad (\text{A.39})$$

où Ω_i est défini suivant l'Éq. (A.30). C'est cette expression qui a été utilisée pour les simulations des Chaps. 5 et 6.

De manière exacte, la courbe iso-matière d'un matériau déformé, passant par le point M_i n'est pas exactement la parallèle à la droite (M_{i-1}, M_{i+1}) . Pour un calcul exact, il faudrait calculer la courbe iso-matière paramétrée en fonction des déformations adjacentes au point considéré. Puis imaginer un déplacement $\delta\eta$ suivant cette courbe paramétrée, pour calculer le potentiel. Les déformations ne variant pas de façon importante d'un segment à l'autre de la surface, cet effet est d'ordre deux⁶ et est donc négligé dans le calcul du potentiel comme dans le calcul du déplacement des points.

A.3 Forme discrète du potentiel en coordonnées cylindriques

Nous nous plaçons dans le cas de systèmes 2D-axisymétriques (invariance par rotation autour de l'axe $z = 0$). Nous utilisons les coordonnées cylindriques réduites à (r, z) , où z est l'altitude, r est la distance à l'axe z et où l'azimut n'est pas mentionné.⁷ Nous supposons le système non contraint et l'énergie de surface γ isotrope.

De la même manière qu'aux sections précédentes, pour calculer le potentiel μ_i au point M_i , nous imaginons un déplacement infinitésimal $\delta\eta_i$ suivant la normale à la courbe iso-matière \vec{N}_i (Fig. A.3). Contrairement au cas 2D-cartésien, la courbe iso-matière en 2D-axisymétrie n'est plus une droite. Il est donc nécessaire de calculer au préalable les coordonnées des vecteurs tangents \vec{T}_i et normaux \vec{N}_i à la courbe iso-matière, qui nous permettront ensuite de calculer le potentiel au point M_i .

⁶La variation du volume atomique qui est prise en compte, est d'ordre un.

⁷Le système est invariant par rotation autour de l'axe z . La coordonnée d'azimut n'est donc pas nécessaire.

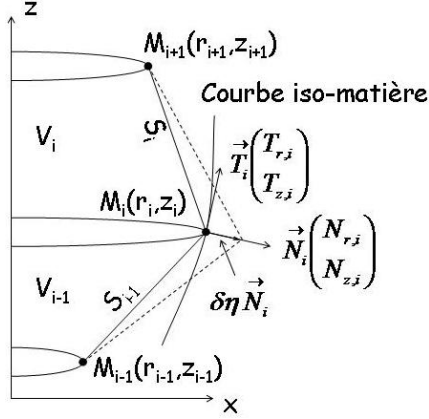


FIG. A.3 – Schéma de la surface proche du point M_i non positionné à la limite d'un système 2D-aximétrique. S_i et V_i sont respectivement la surface et le volume du cône tronqué entre les cotes du point M_i et du point M_{i+1} . Pour calculer le potentiel au point M_i , ce dernier est déplacé d'une quantité $\delta\eta$ suivant la normale à la courbe iso-matière.

A.3.1 Calcul des coordonnées de la courbe iso-matière

Les coordonnées du repère local (\vec{N}_i, \vec{T}_i) défini par la normale et la tangente à la courbe iso-matière, sont calculées en différenciant le volume $V_{i-1} + V_i$ associé au point M_i , par rapport aux coordonnées du point M_i , où le volume V_i est l'intégrale des sections de la cote z_i à la cote z_{i+1} :

$$V_{i-1} + V_i = \frac{\pi}{3}(z_{i+1} - z_i)(r_{i+1}^2 + r_i^2 + r_i r_{i+1}) + \frac{\pi}{3}(z_i - z_{i-1})(r_i^2 + r_{i-1}^2 + r_i r_{i-1}) \quad (\text{A.40})$$

$$dV_{i-1} + dV_i = \left(\frac{\partial V_{i-1}}{\partial r_i} + \frac{\partial V_i}{\partial r_i} \right) dr_i + \left(\frac{\partial V_{i-1}}{\partial z_i} + \frac{\partial V_i}{\partial z_i} \right) dz_i \quad (\text{A.41})$$

Par définition, dV_i est nul par un déplacement selon $\vec{T}_i = (T_{r,i}, T_{z,i})$:

$$0 = \left(\frac{\partial V_{i-1}}{\partial r_i} + \frac{\partial V_i}{\partial r_i} \right) T_{r,i} + \left(\frac{\partial V_{i-1}}{\partial z_i} + \frac{\partial V_i}{\partial z_i} \right) T_{z,i} \quad (\text{A.42})$$

Ce qui nous donne donc, comme coordonnées des vecteurs \vec{T}_i et $\vec{N}_i = (N_{r,i}, N_{z,i})$:

$$\vec{T}_i = \begin{pmatrix} T_{r,i} \\ T_{z,i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{K_{1,i}}{\sqrt{K_{1,i}^2 + K_{2,i}^2}} \\ \frac{-K_{2,i}}{\sqrt{K_{1,i}^2 + K_{2,i}^2}} \end{pmatrix} \text{ et } \vec{N}_i = \begin{pmatrix} N_{r,i} \\ N_{z,i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-K_{2,i}}{\sqrt{K_{1,i}^2 + K_{2,i}^2}} \\ \frac{K_{1,i}}{\sqrt{K_{1,i}^2 + K_{2,i}^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.43})$$

où :

$$K_{1,i} = (r_{i+1} - r_{i-1})(r_{i+1} + r_i + r_{i-1}) \quad (\text{A.44})$$

$$K_{2,i} = -2r_i(z_{i+1} - z_{i-1}) + z_i(r_{i+1} - r_{i-1}) - z_{i+1}r_{i+1} + z_{i-1}r_{i-1} \quad (\text{A.45})$$

A.3.2 Calcul du potentiel

Au déplacement infinitésimal $\delta\eta_i$ du point M_i suivant la normale à la courbe iso-matière \vec{N}_i , il s'ensuit les variations δS_{i-1} , δS_i , δV_{i-1} et δV_i respectivement des surfaces S_{i-1} et S_i et

des volumes V_{i-1} et V_i :

$$\delta S_{i-1} = \pi \delta \eta \left[N_{r,i} \left(\ell_{i-1} + \frac{r_i^2 - r_{i-1}^2}{\ell_{i-1}} \right) - N_{z,i} (r_i + r_{i-1}) (z_i - z_{i-1}) \frac{1}{\ell_{i-1}} \right] + o(\delta \eta) \quad (\text{A.46})$$

$$\delta S_i = \pi \delta \eta \left[N_{r,i} \left(\ell_i - \frac{r_{i+1}^2 - r_i^2}{\ell_i} \right) - N_{z,i} (r_i + r_{i+1}) (z_{i+1} - z_i) \frac{1}{\ell_i} \right] + o(\delta \eta) \quad (\text{A.47})$$

$$\delta V_{i-1} = \frac{\pi}{3} \delta \eta \left[N_{r,i} (z_i - z_{i-1}) (2r_i + r_{i-1}) + N_{z,i} (r_i^2 + r_{i-1}^2 + r_i r_{i-1}) \right] + o(\delta \eta) \quad (\text{A.48})$$

$$\delta V_i = \frac{\pi}{3} \delta \eta \left[N_{r,i} (z_{i+1} - z_i) (2r_i + r_{i+1}) - N_{z,i} (r_{i+1}^2 + r_i^2 + r_i r_{i+1}) \right] + o(\delta \eta) \quad (\text{A.49})$$

Le potentiel au point M_i étant calculé par :

$$\mu_i = \Omega^0 \lim_{\delta \eta \rightarrow 0} \left[\frac{\gamma(\delta S_{i-1} + \delta S_i)}{-\delta V_{i-1} - \delta V_i} \right], \quad (\text{A.50})$$

il vient donc :

$$\mu_i = 3\gamma\Omega^0 \left\{ \frac{K_{2,i} \left[\frac{r_{i+1}^2 - r_i^2}{\ell_i} - \frac{r_i^2 - r_{i-1}^2}{\ell_{i-1}} - \ell_i - \ell_{i-1} \right] + K_{1,i} \left[\frac{1}{\ell_i} (r_{i+1} + r_i) (z_{i+1} - z_i) - \frac{1}{\ell_{i-1}} (r_i + r_{i-1}) (z_i - z_{i-1}) \right]}{K_{2,i} [(z_{i+1} - z_i) (2r_i + r_{i+1}) + (z_i - z_{i-1}) (2r_i + r_{i-1})] + K_{1,i} [(r_{i-1} - r_{i+1}) (r_{i+1} + r_i + r_{i-1})]} \right\} \quad (\text{A.51})$$

Remarquons que si le rayon est localement constant de valeur r , le potentiel devient :⁸

$$\mu_i = \frac{-\Omega^0 \gamma}{r} \quad (\text{A.52})$$

⁸Il suffit de prendre $r_{i-1} = r_i = r_{i+1} = r$ et $z_{i+1} - z_i = z_i - z_{i-1} = \ell_{i-1} = \ell_i$ dans l'Éq. (A.51).

Annexe B

Équilibre et calcul du potentiel au point triple

Il s'agit dans cette annexe de calculer le potentiel sur la ligne triple pour plusieurs systèmes : nous commencerons par le point triple entre un film, un gaz et un substrat fixe et plan (système Chaps. 3 et 6) ; puis nous élargirons le problème au point confluent entre un joint de grains et une surface libre (système Chap. 9) ; enfin le point triple entre un film, un gaz et un substrat mobile sera traité comme un cas général de trois espèces quelconques séparées par des surfaces/interfaces mobiles. Les méthodes de calculs sont fortement inspirées de celles déjà utilisées pour le calcul du potentiel sur la surface libre (Annexe A) : nous calculerons, à chaque fois, la modification de l'énergie libre de Gibbs $\delta\mathcal{G}$ et l'incrément de volume δV associés à un incrément infinitésimal de matière. Le passage à la limite du rapport $\delta\mathcal{G}/\delta V$ nous donnera une expression du potentiel au point triple. Les différences entre les cas présentés viennent des hypothèses sur la direction de déplacement du point triple et des énergies d'interface (§ B.1) ou de joint de grains (§ B.2) qui peuvent s'ajouter. Les calculs analytiques qui s'ensuivent seront conduits de la même façon. Nous verrons que l'écriture du potentiel sur la ligne triple permet de retrouver les équations d'équilibre spécifiques aux problèmes considérés. De plus, les expressions des potentiels ont l'avantage de pouvoir être directement implémentées dans MOVEFILM. Précisons que pour cette annexe, l'anisotropie de l'énergie de surface est prise en compte ; en revanche les contraintes élastiques sont négligées.¹

B.1 Ligne triple entre un film, un gaz et un substrat fixe et plan

Il s'agit dans cette section de calculer le potentiel sur la ligne triple entre un film, un substrat et un gaz (Fig. B.1). Nous faisons l'hypothèse d'un substrat fixe et plan, de telle sorte que la seule direction de déplacement autorisée du point triple est suivant le substrat. Pour le calcul du potentiel, nous considérons donc un déplacement infinitésimal $\delta\eta_0$ du point triple M_0 selon cette direction (Fig. B.2). De la même manière que pour le calcul du potentiel hors de la ligne triple (annexe A), nous calculons la variation d'énergie libre de Gibbs $\delta\mathcal{G}_0(\delta\eta_0)$ liée à ce déplacement infinitésimal, aux différences près qu'ici, seule une arête de la surface rentre en jeu (le segment $[M_0, M_1]$), et l'incrément de matière par le déplacement $\delta\eta_0$ engendre

¹Nous prouverons à l'Annexe H que la contrainte ne modifie pas l'état d'équilibre du point triple.

une énergie supplémentaire $(\gamma_{sub/film} - \gamma_{sub})\delta\eta_0$ où $\gamma_{sub/film}$ et γ_{sub} sont respectivement les énergies d'interface film/substrat et de substrat libre :

$$\delta\mathcal{G}_0(\delta\eta_0) = (\ell_0 + \delta\ell_0)\gamma(\theta_0 + \delta\theta_0) - \ell_0\gamma(\theta_0) + (\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film})\delta\eta_0 \quad (B.1)$$

Soit, en développant au premier ordre :

$$\delta\mathcal{G}_0(\delta\eta_0) = \gamma(\theta_0)\delta\ell_0 + \left. \frac{\partial\gamma}{\partial\theta} \right|_{\theta_0} \delta\theta_0\ell_0 + (\gamma_{sub/film} - \gamma_{sub})\delta\eta_0 + o(\delta\eta_0) \quad (B.2)$$

La variation de volume associée au déplacement $\delta\eta_0$ du point triple M_0 est :

$$\delta V_0 = \frac{1}{2}\delta\eta_0 b_0 \quad (B.3)$$

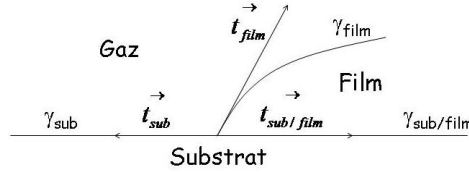


FIG. B.1 – Schéma proche du point triple M_0 (ligne de contact) séparant un film, un substrat et un gaz. Les vecteurs sont unitaires et tangents aux surfaces et à l'interface.

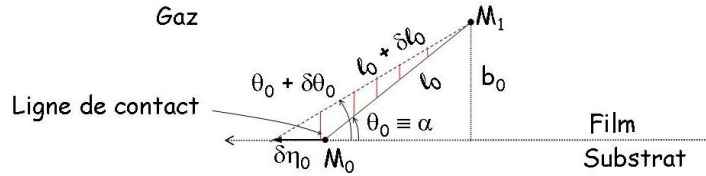


FIG. B.2 – Schéma proche du point triple M_0 séparant un film, un substrat et un gaz. L'angle de contact entre l'interface film/substrat et la surface libre du film est $\alpha \equiv \theta_0$. Le segment $[M_0, M_1]$ de la surface libre a pour longueur ℓ_0 et énergie $\gamma_0 = \gamma(\theta_0)$ avant le déplacement de M_0 de η_0 et respectivement $\ell_0 + \delta\ell_0$ et $\gamma(\theta_0 + \delta\theta_0)$ après déplacement. La distance du point M_1 à l'interface est b_0 .

De la même manière qu'à l'annexe A, nous exprimons $\delta\ell_0$ et $\delta\theta_0$ en fonction de $\delta\eta_0$, puis la limite du rapport de $\delta\mathcal{G}_0$ sur δV_0 quand $\delta\eta_0$ tend vers 0, conduit au potentiel sur la ligne triple :

$$\mu_0 = \frac{2\Omega_0}{b_0} [\gamma(\theta_0) \cos \theta_0 - \gamma'(\theta_0) \sin \theta_0 + \gamma_{sub/film} - \gamma_{sub}], \quad (B.4)$$

où le prime désigne la dérivée par rapport à θ . Cette dernière équation est utilisée dans le code de simulation MOVEFILM.

L'état d'équilibre est donné lorsque μ_0 est nul :

$$\gamma(\theta_0) \cos \theta_0 - \gamma'(\theta_0) \sin \theta_0 = \gamma_{sub} - \gamma_{sub/film} \quad (B.5)$$

Cette équation peut être écrite plus généralement en définissant les vecteurs $\overrightarrow{t_{film}}$, $\overrightarrow{t_{sub}}$ et $\overrightarrow{t_{film/sub}}$ comme indiqué sur la Fig. (B.1) :

$$\left(\gamma_{film} \overrightarrow{t_{film}} + \frac{\partial \gamma_{film}}{\partial \overrightarrow{t_{film}}} + \gamma_{sub} \overrightarrow{t_{sub}} + \frac{\partial \gamma_{sub}}{\partial \overrightarrow{t_{sub}}} + \gamma_{sub/film} \overrightarrow{t_{sub/film}} + \frac{\partial \gamma_{sub/film}}{\partial \overrightarrow{t_{sub/film}}} \right) \cdot \overrightarrow{t_{sub/film}} = 0, \quad (B.6)$$

où $\gamma(\theta_0) \equiv \gamma_{film}$. Dans le cas isotrope, on retrouve l'équation de Young :

$$\cos \alpha_y = \frac{\gamma_{sub} - \gamma_{sub/film}}{\gamma_{film}}, \quad (B.7)$$

où α_y est défini comme l'angle d'équilibre au point triple. Les résultats sur la mise à l'équilibre du point triple lors du démouillage d'un film d'énergie de surface isotrope et anisotrope, sur son substrat fixe et plan sont présentés au (Chap. 3).

B.2 Ligne triple entre un joint de grains et une surface libre

Le système considéré dans cette section est un joint séparant deux grains et débouchant sur la surface libre (Fig. B.3). Nous faisons l'hypothèse d'un déplacement de matière négligeable le long et à travers du joint de grains par rapport à un déplacement de matière à la surface. En conséquence, le joint de grains est fixe. Ainsi nous n'autorisons ni glissement du joint de grains, ni modification de sa direction. Pour le calcul du potentiel sur la ligne triple, nous considérons donc un déplacement infinitésimal $\delta\eta$ du point M_{gb} sur la ligne triple suivant la direction du joint de grains (Fig. B.4). De cette manière, les variations de quantités de matière des espèces de part et d'autre de joint de grains ne sont pas identiques. Ceci implique donc l'hypothèse selon laquelle les espèces constituant les deux grains sont identiques. De la même manière qu'au paragraphe B.1, nous pouvons calculer un incrément d'énergie libre $(\gamma_{sub/film} - \gamma_{sub})\delta\eta$ lié à ce déplacement infinitésimal :

$$\delta\mathcal{G}(\delta\eta) = (\ell_g + \delta\ell_g)\gamma(\theta_g + \delta\theta_g) + (\ell_d + \delta\ell_d)\gamma(\theta_d + \delta\theta_d) - \ell_g\gamma(\theta_g) - \ell_d\gamma(\theta_d) - \gamma_{gb}\delta\eta \quad (B.8)$$

Soit, en développant au premier ordre :

$$\delta\mathcal{G}(\delta\eta) = \gamma(\theta_g)\delta\ell_g + \gamma(\theta_d)\delta\ell_d + \ell_g \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} \right|_{\theta_g} \delta\theta_g + \ell_d \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} \right|_{\theta_d} \delta\theta_d - \gamma_{gb}\delta\eta + o(\delta\eta) \quad (B.9)$$

Outre le terme d'énergie du joint de grains γ_{gb} , la différence avec le calcul du potentiel hors du point triple (Annexe A) vient du fait que le déplacement du point M_{gb} ne se fait pas perpendiculairement à la courbe iso-matière (droite (M_g, M_d) , Fig. B.4) mais suivant la direction du joint de grain, faisant apparaître les angles θ_{gb} et β . Les variations des longueurs

$\delta\ell_g$ et $\delta\ell_d$, des angles² $\delta\theta_g$ et $\delta\theta_d$ et du volume δV peuvent s'écrire :

$$\delta\ell_g = \delta\eta \cos(\theta_g - \theta_{gb} - \beta) + o(\delta\eta) \quad (\text{B.10})$$

$$\delta\ell_d = -\delta\eta \cos(\theta_d - \theta_{gb} - \beta) + o(\delta\eta) \quad (\text{B.11})$$

$$\delta\theta_g = -\frac{\delta\eta}{\ell_g} \sin(\theta_g - \theta_{gb} - \beta) + o(\delta\eta) \quad (\text{B.12})$$

$$\delta\theta_d = \frac{\delta\eta}{\ell_d} \sin(\theta_d - \theta_{gb} - \beta) + o(\delta\eta) \quad (\text{B.13})$$

$$\delta V = -\frac{\ell_{gd}\delta\eta}{2} \sin(\theta_{gb} + \beta) \quad (\text{B.14})$$

$$(\text{B.15})$$

Ainsi, en prenant la limite pour $\delta\eta$ tendant vers 0, du rapport de la variation d'énergie $\delta\mathcal{G}$ sur la variation de volume δV , nous pouvons exprimer le potentiel μ_{gb} sur le joint de grains :

$$\mu_{gb} = \frac{2}{\ell_{gb} \sin(\theta_{gb} - \beta)} \left[-\gamma(\theta_g) \cos(\theta_g + \theta_{gb} - \beta) + \gamma(\theta_d) \cos(\theta_d + \theta_{gb} - \beta) \right. \\ \left. + \gamma'(\theta_g) \sin(\theta_g + \theta_{gb} - \beta) - \gamma'(\theta_d) \sin(\theta_d + \theta_{gb} - \beta) + \gamma_{gb} \right] \quad (\text{B.16})$$

Cette expression du potentiel est utilisée pour étudier les phénomènes de creusement aux abords d'un joint de grains et de frittage (Chap. 9).

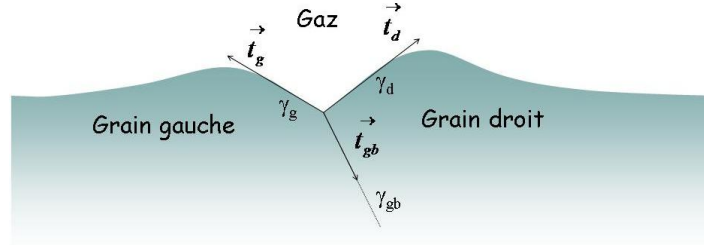


FIG. B.3 – Schéma proche du point triple M_{gb} séparant deux grains et un gaz. Les vecteurs sont unitaires et tangents aux surfaces et au joint de grains.

L'équilibre sur le joint de grains est donné par un potentiel nul au joint de grains (Éq. B.16) :

$$-\gamma_g \cos(\theta_g + \theta_{gb} - \beta) + \gamma_d \cos(\theta_d + \theta_{gb} - \beta) + \gamma'_g \sin(\theta_g + \theta_{gb} - \beta) - \gamma'_d \sin(\theta_d + \theta_{gb} - \beta) + \gamma_{gb} = 0 \quad (\text{B.17})$$

De façon plus générale, en définissant les vecteurs \vec{t}_g , \vec{t}_d et \vec{t}_{gb} selon la (Fig. B.3) et les énergies des surfaces des deux grains γ_g et γ_d (définis proche de la ligne triple), l'équilibre sur la ligne triple peut s'écrire :

$$\left(\gamma_g \vec{t}_g + \frac{\partial \gamma_g}{\partial t_g} + \gamma_d \vec{t}_d + \frac{\partial \gamma_d}{\partial t_d} + \gamma_{gb} \vec{t}_{gb} + \frac{\partial \gamma_{gb}}{\partial t_{gb}} \right) \cdot \vec{t}_{gb} = 0 \quad (\text{B.18})$$

²Rappelons que pour exprimer les variations d'angle en fonction de $\delta\eta$, nous pouvons par exemple exprimer les tangentes en fonction des longueurs et utiliser la définition de la dérivée : $\frac{\tan(\theta + \delta\theta) - \tan \theta}{\delta\theta} \xrightarrow{\delta\theta \rightarrow 0} 1 + \tan^2 \theta$.

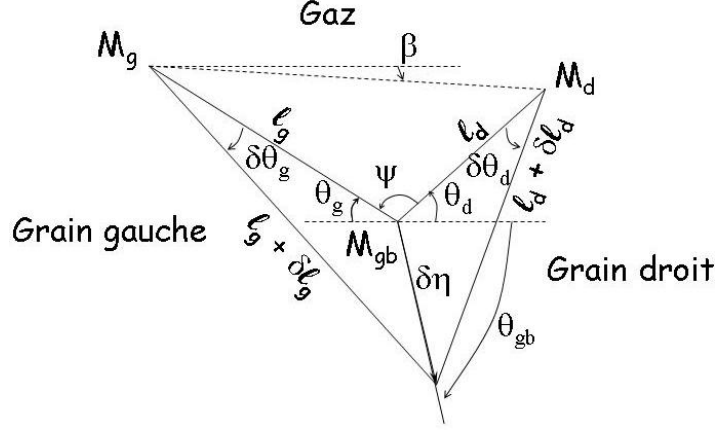


FIG. B.4 – Schéma proche du point triple M_{gb} définissant les angles et longueurs des segments avant et après déplacement de $\delta\eta$ du point M_{gb} le long du joint de grains.

En outre, dans le cas d'énergies des surfaces des deux grains isotropes et égales, notées γ_{surf} , l'équilibre s'écrit, en faisant intervenir l'ouverture ψ du sillon (Fig. B.4) :

$$\cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_g + \theta_d}{2} - \theta_{gb}\right) = \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{surf}} \quad (B.19)$$

Ces équations d'équilibre, dans le cas général (Éq. B.18) et isotrope (Éq. B.19) sur le joint de grains sont discutées au Chap. 9.

Si nous voulons simuler l'évolution du point triple en considérant des grains d'espèces chimiquement différentes, il est nécessaire de respecter la conservation de matière de chacune des espèces indépendamment. Ceci ne peut être vérifié qu'en s'affranchissant de l'hypothèse d'un joint de grains de direction fixe. Cette configuration revient alors à un cas général, objet de la section suivante.

B.3 Ligne triple entre trois espèces quelconques

Avant toute chose, rappelons que sur une surface hors ligne triple, séparant une espèce (1) d'une espèce (2), si nous désirons mesurer la propension de l'espèce (1) à prendre la place de l'espèce (2), nous imaginons un incrément de matière δN_1 de l'espèce (1), remplaçant l'espèce (2). Il vient donc l'expression du potentiel de l'espèce (1) par rapport à l'espèce (2) :

$$\mu_{1 \rightarrow 2} = \frac{\delta F}{\delta N_1} \quad (B.20)$$

Par le même déplacement du point de la surface considérée, nous remarquons que l'incrément de volume $\Omega_1 \delta N_1$ est égal à l'opposé de l'incrément de volume de l'espèce (2) $\Omega_2 \delta N_2$, tandis que la modification de l'énergie libre δF reste identique. La propension de l'espèce (2) à prendre la place de l'espèce (1) est donc :

$$\mu_{2 \rightarrow 1} = \frac{\delta F}{\delta N_2} = \Omega_2 \frac{\delta F}{\Omega_2 \delta N_2} = \Omega_2 \frac{\delta F}{\Omega_1 \delta N_1} = -\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \mu_{1 \rightarrow 2} \quad (B.21)$$

Les expressions des potentiels de l'espèce 1 vers l'espèce 2 et de l'espèce 2 vers l'espèce 1 sont donc de signes opposés. Ce résultat est en accord avec le constat que le flux de 1 vers 2 est de signe opposé au flux de 2 vers 1, traduisant le fait que le volume laissé par l'espèce 1 est pris par l'espèce 2.

Il s'agit dans cette section de calculer le potentiel sur ligne triple entre trois espèces quelconques, libres de se déplacer dans les deux dimensions du plan perpendiculaire à cette ligne (plan de la feuille) (Fig. B.5). Ce système peut s'apparenter par exemple à un film sur un substrat ni fixe ni plan ou encore à un joint de grains mobile entre deux grains d'espèces différentes. Aucune direction de déplacement du point triple n'est privilégiée. Néanmoins, les quantités de matière de chaque espèce devant être constantes, par conservation de la matière, le calcul du potentiel de l'espèce i par rapport à l'espèce j , doit se faire en considérant un déplacement laissant la quantité d'espèce k constante, où (i, j, k) sont les permutations possibles de $(1, 2, 3)$:

$$\mu_{i \rightarrow j} = \left. \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial V_i} \right|_{V_k = \text{cte}} \quad (\text{B.22})$$

Pour calculer par exemple le potentiel de l'espèce 1 vis-à-vis de l'espèce 3, nous considérons un déplacement du point triple M_{TL} , de la quantité infinitésimale $\delta\eta$ dans la direction parallèle à (M_{12}, M_{23}) laissant le volume de l'espèce 2 constant (Fig. B.6) :

$$\mu_{1 \rightarrow 3} = \lim_{\delta\eta \rightarrow 0} \left(\frac{\delta \mathcal{G}(\delta\eta)}{\delta V_1(\delta\eta)} \right)_{V_2 = \text{cte}} \quad (\text{B.23})$$

La variation d'énergie s'exprime par :

$$\delta \mathcal{G} = \delta \left[\gamma_{12} \left(\frac{\pi}{2} - \phi_{1d} \right) \ell_{12} \right] + \delta \left[\gamma_{23} \left(\phi_2 - \frac{\pi}{2} + \phi_{1d} \right) \ell_{23} \right] + \delta \left[\gamma_{31} \left(-\frac{\pi}{2} - \phi_{1g} \right) \ell_{31} \right], \quad (\text{B.24})$$

où $\gamma_{12}(\frac{\pi}{2} - \phi_{1d})$, $\gamma_{23}(\phi_2 - \frac{\pi}{2} + \phi_{1d})$ et $\gamma_{31}(-\frac{\pi}{2} - \phi_{1g})$ sont les énergies respectivement des surfaces libres entre les espèces 1 et 2, 2 et 3, et 3 et 1, aux angles considérés. Par souci de simplification d'écriture, nous noterons ces énergies respectivement γ_{12} , γ_{23} et γ_{31} . En développant l'Éq. (B.24) à l'ordre un, nous obtenons :

$$\delta \mathcal{G} = \gamma_{12} \delta \ell_{12} + \gamma_{23} \delta \ell_{23} + \gamma_{31} \delta \ell_{31} - \gamma'_{12} \ell_{12} \delta \phi_{1d} + \gamma'_{23} \ell_{23} (\delta \phi_{1d} + \delta \phi_2) - \gamma'_{31} \ell_{31} \delta \phi_{1g} + o(\delta\eta) \quad (\text{B.25})$$

où les variations de longueurs et d'angles peuvent s'écrire, après quelques développements :

$$\delta \ell_{12} = \sin(\phi_{2g}) \delta\eta + o(\delta\eta) \quad (\text{B.26})$$

$$\delta \ell_{23} = \sin(-\phi_2 + \phi_{2g}) \delta\eta + o(\delta\eta) \quad (\text{B.27})$$

$$\delta \ell_{31} = \sin(\phi_1 + \phi_{2g}) \delta\eta + o(\delta\eta) \quad (\text{B.28})$$

$$\delta \phi_{1g} = -\cos(\phi_1 + \phi_{2g}) \frac{\delta\eta}{\ell_{31}} + o(\delta\eta) \quad (\text{B.29})$$

$$\delta \phi_{1d} = -\cos(\phi_{2g}) \frac{\delta\eta}{\ell_{12}} + o(\delta\eta) \quad (\text{B.30})$$

$$\delta \phi_2 = \cos(-\phi_2 + \phi_{2g}) \frac{\delta\eta}{\ell_{23}} + \cos(\phi_{2g}) \frac{\delta\eta}{\ell_{12}} + o(\delta\eta) \quad (\text{B.31})$$

La variation de volume δV_1 de l'espèce 1 s'exprimant par :

$$\delta V_1 = \frac{b_1 \delta\eta}{2} \sin(\phi_{1d} + \phi_{2g}), \quad (\text{B.32})$$

nous en déduisons l'expression du potentiel :

$$\mu_{1 \rightarrow 3} = \frac{2}{b_1 \sin(\phi_{1d} + \phi_{2g})} \left[\gamma_{12} \sin(\phi_{2g}) + \gamma_{23} \sin(-\phi_2 + \phi_{2g}) + \gamma_{31} \sin(\phi_1 + \phi_{2g}) \right. \\ \left. + \gamma'_{12} \cos(\phi_{2g}) + \gamma'_{23} \cos(-\phi_2 + \phi_{2g}) + \gamma'_{31} \cos(\phi_1 + \phi_{2g}) \right] \quad (\text{B.33})$$

L'équilibre entre les espèces 1 et 3, sur la ligne triple, s'écrit donc $d\mathcal{G}(\delta\eta) = 0$, soit :

$$\gamma_{12} \sin(\phi_{2g}) + \gamma_{23} \sin(-\phi_2 + \phi_{2g}) + \gamma_{31} \sin(\phi_1 + \phi_{2g}) + \gamma'_{12} \cos(\phi_{2g}) + \gamma'_{23} \cos(-\phi_2 + \phi_{2g}) + \gamma'_{31} \cos(\phi_1 + \phi_{2g}) = 0 \quad (\text{B.34})$$

Cette dernière équation peut également s'écrire en définissant le vecteur \vec{t}_2 , unitaire selon (M_{12}, M_{23}) (Fig. B.6) :

$$\sum_{\substack{1 < i, j < 3 \\ i \neq j}} \left(\gamma_{ij} \vec{t}_{ij} + \frac{\partial \gamma_{ij}}{\partial t_{ij}} \right) \cdot \vec{t}_2 = 0 \quad (\text{B.35})$$

De même, l'équilibre entre les espèces 1 et 2, et 2 et 3 s'écrit par la même équation, en changeant le vecteur \vec{t}_2 respectivement par \vec{t}_3 et \vec{t}_1 (Fig. B.5). Comme les vecteurs \vec{t}_1 , \vec{t}_2 et \vec{t}_3 ne sont pas colinéaires, l'équilibre général (vis-à-vis des trois espèces) du point triple s'écrit :

$$\sum_{\substack{1 < i, j < 3 \\ i \neq j}} \gamma_{ij} \vec{t}_{ij} + \frac{\partial \gamma_{ij}}{\partial t_{ij}} = \vec{0} \quad (\text{B.36})$$

Cette équation d'équilibre a été posée par Herring [12] et est connue, dans le cas isotrope, sous le nom de triangle de Neumann. Dans le cas d'énergies isotropes, une projection sur \vec{t}_{ij} , donne les équations de Young-Dupré, tandis qu'une projection sur les perpendiculaires à \vec{t}_{ij} donne les équations [21, 126, 127] :

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin \phi_{12}} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \phi_{23}} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \phi_{31}} \quad (\text{B.37})$$

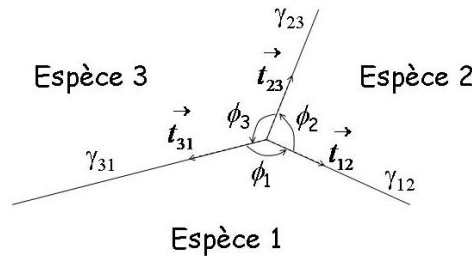


FIG. B.5 – Schéma proche du point triple séparant trois espèces quelconques.

B.4 Interprétation et conclusion

Notre méthode de calcul du potentiel au point triple permet de retrouver les équations d'équilibre, du cas le plus simple (équation de Young, Éq. B.7), au cas le plus général (équation

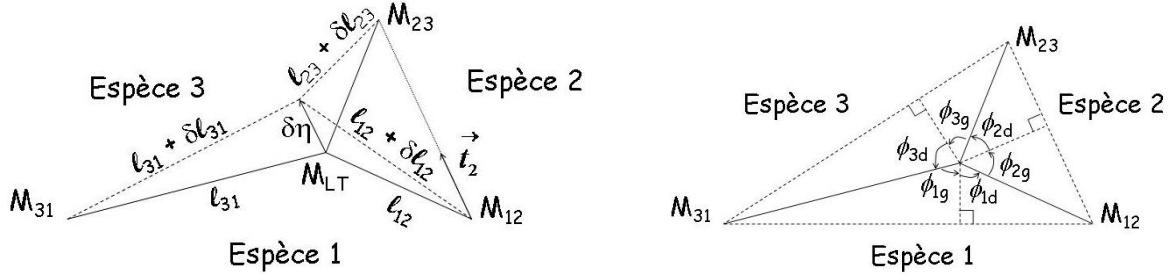


FIG. B.6 – Schéma proche du point triple M_{LT} séparant trois espèces quelconques définissant les angles et les longueurs avant déplacement de M_{LT} de la distance $\delta\eta$ colinéairement au vecteur \vec{t}_2 . L'origine des angles est le plan horizontal.

d'Herring, Éq. B.36). Les angles à l'équilibre sont complètement déterminés par la connaissance des énergies de surface et d'interface. De plus, nous pouvons nous rendre compte que si le point triple est libre dans une direction, son équilibre est donné par l'équation d'Herring (Éq. B.36) projetée sur cette direction (Éqs. B.6, B.18 et B.35). Et l'équation complète d'Herring n'est justifiée que lorsque la ligne triple est libre dans les deux directions (perpendiculaires à la ligne triple).

Annexe C

Modèles d'anisotropie d'énergies de surface

Pour simuler la diffusion de surface, les énergies de surface γ doivent être *a priori* connues. Par simplicité de langage, nous nous autorisons à parler de γ -plot pour un graphe donnant l'énergie de surface en fonction de l'orientation cristalline. Dans cette annexe, les modèles de γ -plot utilisés comme paramètres du code MOVEFILM sont détaillés. Etant donné que la phénoménologie du démouillage dépend énormément du γ -plot, l'utilisation d'un modèle approprié est cruciale. Néanmoins, le développement de modèles de γ -plot n'étant pas l'objectif de cette thèse mais seulement un moyen de décrire les phénomènes de démouillage, nous nous sommes contentés de modèles simples. Le premier modèle est un modèle indéfiniment dérivable développé par Zhang *et al.* [35] et qui a l'avantage d'être mathématiquement extrêmement simple tout en respectant la compatibilité du système cubique [35, 37]. Néanmoins, ce modèle ne retranscrit pas exactement les plans cristallins denses. Il fut alors repris par Wong *et al.* sous les formes dites « fonction δ » [128–131] puis « spike-function » [130, 132] et utilisé pour étudier la diffusion de surface rendant compte du facettage par l'intermédiaire des points de rebroussement du γ -plot. Enfin, nous exposerons un 3^{ème} modèle dit de « liaisons coupées ». Pour développer ce modèle, notre méthode fut l'inverse de celle de Lui, Zhang et Wong : au lieu de partir d'une forme mathématique simple et de l'améliorer pour que la physique sous-jacente soit correcte, nous sommes partis de concepts physiques pour dériver une expression mathématique du γ -plot. Nous rappelons que nous ne prenons en compte ni les contraintes de surface σ_s ni la rigidité de surface C_s , l'énergie de surface est ainsi indépendante de l'état de déformation (Chap. 1). Commençons tout d'abord par faire un rappel sur le diagramme de Wulff.

C.1 Diagramme de Wulff

Le profil d'équilibre thermodynamique¹ d'une surface est donné par le diagramme de Wulff [24] qui est déterminé par la minimisation de la fonction $\int_S \gamma dS$ à volume constant où l'inconnue est l'abscisse curviligne le long de la surface. Nous sommes donc face à un problème de fonction propre qui peut être résolu par minimisation d'une fonctionnelle en introduisant un multiplicateur de Lagrange, comme l'explique Khare *et al.* [25]. Ces derniers donnent une

¹Le système étant supposé isotherme et sans contrainte pré-induite, l'équilibre thermodynamique se résume à un équilibre vis-à-vis de la surface.

correspondance mathématique entre le γ -plot et la forme d'équilibre, tandis que la construction de Wulff [24] est une méthode géométrique de construction de la forme d'équilibre.² Il est possible de démontrer [25,39] que seuls les plans tels que $\gamma + \gamma'' > 0$ (où les primes désignent une dérivation par rapport à l'angle) apparaissent dans la forme d'équilibre et que, de plus, les points de rebroussement du γ -plot génèrent une surface plane dans la surface d'équilibre (et inversement, une surface plane dans la surface d'équilibre nécessite un point de rebroussement du γ -plot).

C.2 Modèle de Zhang

L'expression générale de ce modèle est la suivante :

$$\gamma(\theta) = \gamma^0 \{1 + \xi \cos [p(\theta - \theta^0)]\}, \quad (\text{C.1})$$

où γ^0 est l'énergie de surface moyenne, ξ est un facteur d'anisotropie, p est le nombre de pôles du γ -plot et θ^0 est un angle de rotation du γ -plot. Lors de ce travail de thèse, un γ -plot à 8 pôles, compatible avec une symétrie cubique [35,37], a été utilisé. Nous distinguons une valeur particulière de ξ (de $1/63$ pour $p = 8$) en dessous de laquelle $\gamma + \gamma''$ reste positif quel que soit θ et donc tous les plans cristallins apparaissent dans le diagramme d'équilibre dit de Wulff. Au dessus de cette valeur en revanche, il existe des angles pour lesquels $\gamma + \gamma''$ est négatif, et donc les orientations cristallines correspondantes sont instables et n'apparaissent pas dans le diagramme de Wulff. Un exemple de ce type de γ -plot avec 4 pôles et un facteur d'anisotropie de $\xi = 11/15$ est donné à la Fig. (C.1). Pour ce type de γ -plot, nous remarquons qu'il existe des plans non représentés dans le diagramme de Wulff.

L'avantage de ce type de γ -plot est d'être très stable par l'utilisation dans un code de diffusion de surface [35]. Néanmoins, l'inconvénient est qu'il ne retranscrit pas exactement les plans denses même par un ξ grand. C'est dans le but de pallier ce problème que les modèles « fonction δ » puis « spike function » ont été développés par Wong *et al.*.

C.3 Modèle « fonction δ » et « spike-function »

Étant donné que les modèles de « fonction δ » et « spike-function » n'ont pas été utilisés lors de ce travail de thèse, nous ne donnons que les formes générales des γ -plot et les références correspondantes. Le modèle « fonction δ » [128–131] a pour expression :

$$\gamma(\theta) = R + \sum_{i=1}^N c_i \delta(\theta - \theta_i) \quad (\text{C.2})$$

où R correspond aux rayons de courbures des coins entre deux facettes adjacentes de la surface d'équilibre, N est le nombre de facettes, c_i et θ_i représentent respectivement la longueur et l'orientation de la $i^{\text{ème}}$ facette et δ est la fonction de Dirac. Ne sont présentes dans la forme d'équilibre correspondante que les facettes de longueur c_i séparées par des portions de cercles de rayon R . R est modifié pour simuler un effet de la température.

²Notons que le passage du γ -plot vers la surface d'équilibre n'est pas une bijection. Par l'existence et l'unicité d'une forme d'équilibre absolu, à tout γ -plot correspond une et une seule forme d'équilibre. Néanmoins, il peut exister plusieurs γ -plot pour une forme d'équilibre donnée. Pour s'en convaincre, il suffit de prendre deux γ -plots avec des valeurs différentes de γ pour les angles correspondant à $\gamma + \gamma'' < 0$.

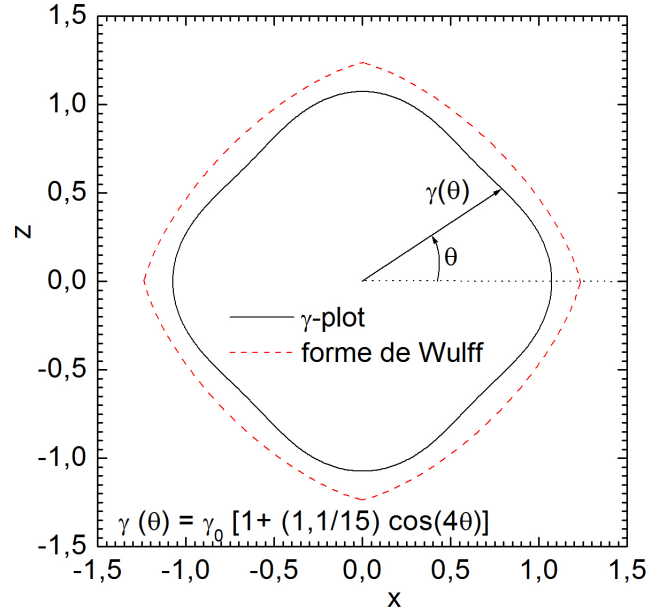


FIG. C.1 – γ -plot selon le modèle de Zhang et forme de Wulff associée. Des facteurs de normalisation différents ont été utilisés. La forme de Wulff tracée correspond exactement à un profil d'équilibre obtenu par simulation MOVEFILM à partir d'un carré dont les côtés sont de longueur unitaire.

Puis, les mêmes auteurs [130] proposent un modèle « spike-function » de la forme :

$$\gamma(\theta) = R + L \sum_{i=-M}^M \left[\cosh \left(\frac{\theta - \theta_i}{\epsilon} \right) \right]^{-1} \quad (\text{C.3})$$

où R , L et ϵ sont des constantes. Cette fonction a des pics centrés en $\theta = \theta_i$. La largeur des pics est contrôlée par ϵ ($\ll 1$) et leur hauteur par L . Physiquement, R représente le rayon de courbure des coins et L celui des facettes.³ Ce modèle est très proche du modèle « fonction δ ». La différence essentielle est que le γ -plot est continu et dérivable (et donc *a priori* plus stable dans un code de diffusion de surface) pour un modèle « spike function ».

C.4 Modèle de liaisons coupées

Ce modèle de γ -plot a été développé lors de ce travail de thèse. Il est semi-empirique, partant d'une analyse de liaisons coupées à température nulle, sans passivation, ni reconstruction, ni relaxation. Il a l'avantage d'être simple tout en gardant des ingrédients physiques pour obtenir son expression mathématique. De plus, les minima en énergie peuvent être ajustés à des valeurs réalistes.

C.4.1 Expression du γ -plot

Considérons deux plans denses P_1 et P_2 d'énergies de surface γ_{P_1} et γ_{P_2} séparés par un angle θ_{12} . Considérons de plus un plan vicinal P désorienté de θ par rapport à P_1 ($0 \leq \theta \leq$

³ L est surtout introduit pour donner une unité de longueur.

θ_{12}) (Fig. C.2). Comme schématisé sur la Fig. (C.2), soient l la distance entre deux marches consécutives, p la longueur des terrasses, q la longueur des contremarches, a la distance entre deux plans P_1 parallèles et b la distance entre deux plans P_2 parallèles. Les nombres de liaisons atomiques coupées le long de P_1 sur une distance p et le long de P_2 sur une distance q , sont respectivement :

$$\frac{p}{a} = \frac{l}{a} \left(\cos \theta - \frac{\sin \theta}{\tan \theta_{12}} \right) \quad \text{et} \quad \frac{q}{b} = \frac{l \sin \theta}{b \sin \theta_{12}} \quad (\text{C.4})$$

L'énergie du plan P de longueur l est :

$$\gamma(\theta) l = \gamma_{P_1} p + \gamma_{P_2} q. \quad (\text{C.5})$$

Ceci nous donne l'expression de l'énergie de surface par unité de longueur d'un plan de désorientation $\theta \in [0, \theta_{12}]$:

$$\gamma(\theta) = \gamma_{P_1} \left(\cos \theta - \frac{\sin \theta}{\tan \theta_{12}} \right) + \gamma_{P_2} \frac{\sin \theta}{\sin \theta_{12}}. \quad (\text{C.6})$$

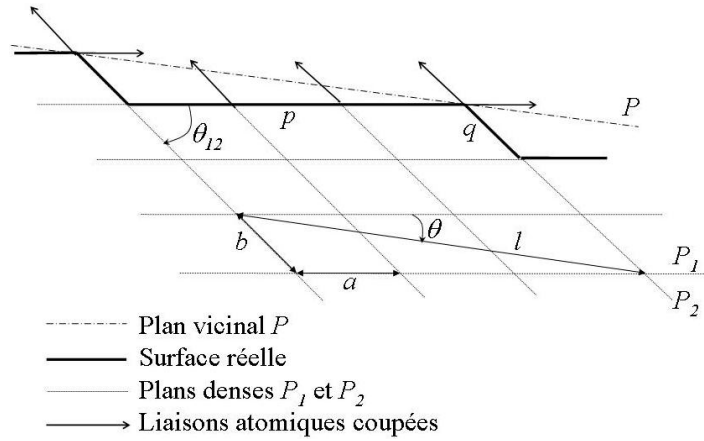


FIG. C.2 – Schéma 2D du réseau d'atomes placés aux intersections de deux familles de plans denses P_1 et P_2 . L'angle de désorientation entre P_1 et P_2 est θ_{12} . La distance entre les plans P_1 (resp. P_2) est a (resp. b). La désorientation du plan vicinal P fait un angle θ par rapport au plan de référence P_1 . Les terrasses et les contremarches ont respectivement des longueurs de p et q . La distance entre deux marches consécutives est l .

Pour complètement déterminer un γ -plot par ce modèle, il ne reste plus qu'à définir les énergies des plans denses (i.e. les γ_{P_i}) et les angles entre chaque plan (i.e. les θ_{ij}). Pendant ce travail de thèse, nous avons utilisé un γ -plot à 12 plans denses correspondant aux familles cristallographiques $\{100\}$, $\{311\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$. Les énergies des plans denses ont été prises égales entre elles, sauf l'une des familles dont l'énergie est modulée (§ 3.4.2.(ii)). Ce γ -plot de la zone $[1\bar{1}0]$ est tracé sur la Fig. (C.3). Des considérations de géométrie permettent de calculer les angles entre les plans denses :

$$\theta_{\{100\},\{311\}} = \arccos \left(\frac{3}{\sqrt{11}} \right) \approx 25,24^\circ \quad (\text{C.7})$$

$$\theta_{\{100\},\{111\}} = \arccos \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \approx 54,74^\circ \quad (\text{C.8})$$

$$\theta_{\{100\},\{110\}} = \frac{\pi}{2} \quad (\text{C.9})$$

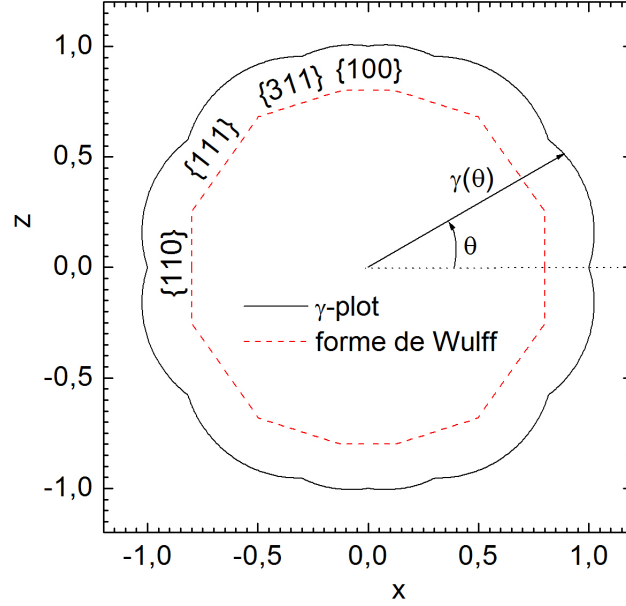


FIG. C.3 – γ -plot selon le modèle de liaisons coupées et forme de Wulff associée. Le γ -plot correspond à la zone $[\bar{1}\bar{1}0]$ avec des points de rebroussement sur les plans denses $\{100\}$, $\{311\}$, $\{111\}$ et $\{110\}$ d'énergies égales. Le profil d'équilibre n'est composé que de plans denses qui sont générés par les points de rebroussement du γ -plot.

Pour ce γ -plot particulier, seules les orientations des plans denses apparaissent dans la construction de Wulff (Fig. C.3). Nous pouvons démontrer que ce γ -plot est formé de portions de cercles passant par l'origine. Dans la littérature, l'énergie de surface proche des plans denses est souvent développée en puissance de $|\tan \theta|$ [133, 134] :

$$\frac{\gamma(\theta)}{\cos \theta} = \gamma^0 + \beta_1 |\tan \theta| + \beta_2 |\tan \theta|^2 + \beta_3 |\tan \theta|^3 + \dots, \quad (\text{C.10})$$

où γ^0 est l'énergie de surface du plan de bas indice de référence, β_1 est l'énergie surfacique de la marche vicinale, β_2 est nul en considérant une répulsion entre marches et β_3 traduit l'interaction entre marches. Le γ -plot de liaisons coupées est donc équivalent à une énergie de surface sans interaction entre marches et avec une énergie surfacique de marche de :

$$\beta_1 = \frac{\gamma_{P_2}}{\sin \theta_{12}} - \frac{\gamma_{P_1}}{\tan \theta_{12}} \quad (\text{C.11})$$

Par le modèle de liaisons coupées, $\gamma + \gamma'' = 0$ quel que soit θ , ce modèle de γ -plot ne peut donc pas être utilisé quand le potentiel μ prend la formulation classique d'Herring [12] ($\mu = \kappa(\gamma + \gamma'')$ où κ est la courbure locale), mais peut être utilisé par le code MOVEFILM.

C.4.2 Corrélation avec des calculs de dynamique moléculaire

Des calculs de dynamique moléculaire à 0 degré Kelvin, sans reconstruction de surface, ni passivation, utilisant le potentiel de Lenosky [135, 136] ont été réalisés.⁴ Ils permettent d'obtenir un γ -plot. Sous les approximations citées ci-dessus, les γ -plot obtenus sont constitués presque exactement de cercles passant par l'origine. Nous allons établir une corrélation entre le γ -plot calculé par dynamique moléculaire et le modèle de liaisons coupées. Calculons pour cela les énergies des plans denses $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$. Sans reconstruction, ni relaxation, ni passivation, ces énergies équivalent aux nombres de liaisons rompues par l'énergie d'une liaison Si-Si, notée E_{Si-Si} . Or, couper une liaison Si-Si revient à former deux liaisons pendantes (lp). Nous obtenons donc simplement comme expression des énergies des plans denses :

$$\gamma = \frac{1}{2}(\text{nombre de lp par unité de surface})(-E_{Si-Si}) \quad (\text{C.12})$$

Il ne reste donc plus qu'à compter le nombre de liaisons pendantes par unité de surface. Le plan (100) a 4 liaisons pendantes par a^2 , où a est le paramètre de maille du réseau de Si ; le plan (110) a 4 liaisons pendantes par $\sqrt{2}a^2$; quant au plan (111), il a soit 2 soit 9 liaisons pendantes par a^2 , dépendant de l'endroit où l'on coupe (on prendra la plus stable pour la suite des calculs) (Fig. C.4). De plus, nous utilisons les valeurs de l'énergie de liaison et du paramètre de maille calculé par le potentiel de Lenosky qui sont très proches de la littérature : $E_{Si-Si} = 2,3062$ eV et $a = 0,357$ nm. Les valeurs d'énergies approchées de cette manière sont comparées aux calculs par le potentiel de Lenosky et résumées dans le Tab. (C.1). En utilisant ces énergies de plans denses et en supposant un modèle de liaisons coupées entre les plans denses, nous pouvons tracer les γ -plot des zones [001] et [110] Fig. (C.5).

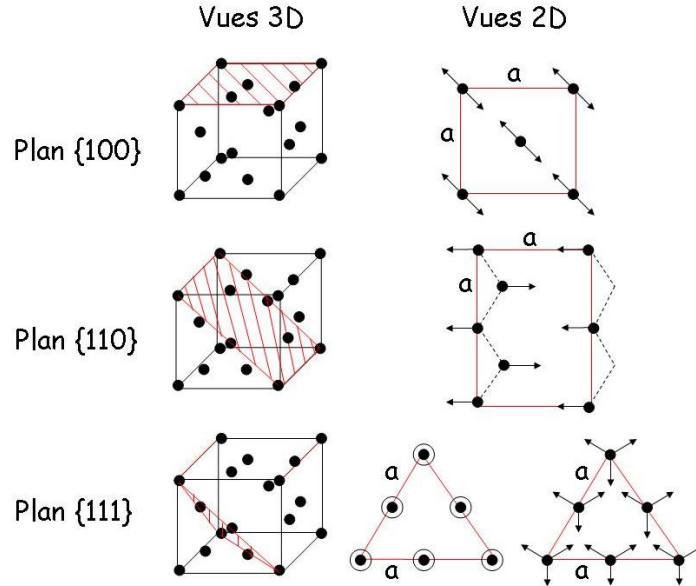


FIG. C.4 – Représentation 2D et 3D des atomes (points) et liaisons pendantes (flèches pour les liaisons pendantes obliques et cercles pour les liaisons pendantes pointant perpendiculairement à la feuille) des plans (hachurés) $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$. La maille cristalline a un paramètre a .

⁴Ces calculs de dynamiques moléculaires ont été réalisés par François de Crécy.

plans	valeur des énergies (meV·Å ⁻²)	
	calculs approchés	calculs de dynamique moléculaire
{100}	$\frac{-2E_{si-si}}{a^2} = 156,40$	141,59
{110}	$\frac{-\sqrt{2}E_{si-si}}{a^2} = 110,59$	94,44
{111}	$\frac{-E_{si-si}}{a^2} = 78,20$	77,13

TAB. C.1 – Énergies de surface des plans {100}, {110} et {111} calculées par dénombrement des liaisons pendantes et par dynamique moléculaire utilisant le potentiel de Lenosky [135].

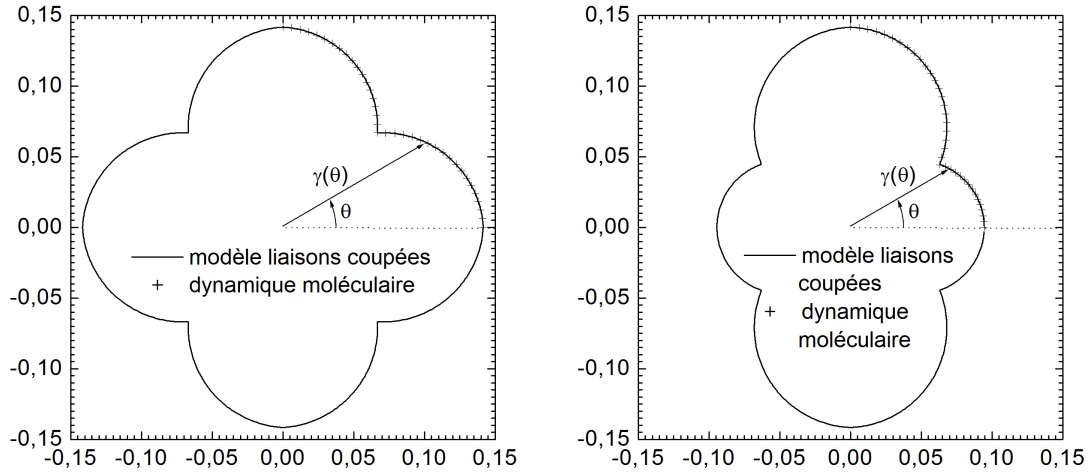


FIG. C.5 – γ -plot des zones Si[001] (à gauche) et Si[110] (à droite) en ne tenant compte que des liaisons pendantes (modèle de liaisons coupées, traits continus), comparés aux énergies de surface calculées en dynamique moléculaire par le potentiel de Lenosky à 0°K (symboles).

Nous nous apercevons que le modèle de liaisons coupées est en accord avec les calculs de dynamique moléculaire à 0°K sans reconstruction ni passivation. De plus, nous en concluons que les énergies d'interaction entre marches, les contraintes de surface et les rigidités de surface sont très faibles à 0°K (ces grandeurs sont comprises dans le calcul par dynamique moléculaire mais ne sont pas prises en compte dans le modèle de liaisons coupées). Ceci justifie au premier ordre le modèle de liaisons coupées qui est utilisé dans le code MOVEFILM (§ 3.4.2.(ii)). Néanmoins, les plans {311} n'apparaissent pas dans l'approche de dynamique moléculaire⁵. La prise en compte de reconstructions et/ou le calcul à une température non nulle pourraient permettre de les faire apparaître.

⁵Les plans {311} apparaissant expérimentalement pendant le démouillage (Chap. 2), ils seront tout de même pris en compte dans les simulations MOVEFILM (Chap. 3).

Annexe D

Traitement numérique des images AFM par les figures de pôles

Cette annexe donne les méthodes numériques mises en place pour créer, à partir d'images AFM, les figures de pôles présentées dans ce manuscrit. Cet outil numérique a été codé en langage C++ et peut être couplé avec un quelconque logiciel d'acquisition ou de traitement d'images AFM.

Les logiciels d'acquisition et de traitement des images AFM permettent d'accéder aux coordonnées des points acquis sous forme d'une matrice contenant les cotes des coordonnées. L'acquisition se fait en général de telle sorte que les points soient espacés régulièrement en x et y (où (x, y) est le plan horizontal de référence).¹ Les écarts d'abscisse et d'ordonnée de deux points adjacents sont donc constants et notés respectivement Δx et Δy . La matrice des données est notée $\mathcal{M}_{i,j}$ où i et j sont respectivement les indices de lignes et colonnes. Les coordonnées $(x_{i,j}, y_{i,j}, z_{i,j})$ du point $M_{i,j}$ sont donc $(i\Delta x, j\Delta y, \mathcal{M}_{i,j})$.

Nous allons maintenant détailler les méthodes numériques permettant d'obtenir une figure de pôles à partir des coordonnées des points $M_{i,j}$ des images AFM. Puis nous détaillerons les quelques équations nécessaires au développement du code numérique.

Une figure de pôles est la projection, sur le plan horizontal de référence, des normales des plans des points de la surface acquise. Une méthode intuitive d'obtention d'une telle figure est de prendre trois points adjacents non alignés (par exemple $\mathcal{M}_{i,j}$, $\mathcal{M}_{i+1,j}$ et $\mathcal{M}_{i,j+1}$), et de balayer les indices i et j afin de déterminer tous les plans existants sur l'image. Cette méthode a l'inconvénient que la surface acquise est généralement bruitée,² la figure de pôles devient alors ininterprétable. Pour résoudre ce problème, nous balayons une fenêtre de n_x par n_y points dans la matrice $\mathcal{M}_{i,j}$ et calculons à chaque fois le plan moyen passant le plus proche de ces $n_x \cdot n_y$ points. En appliquant cela, nous nous sommes aperçu que certains plans moyens non présents sur l'image AFM étaient générés.³ La seconde astuce mise en place est de ne faire apparaître dans la figure de pôles que les plans pour lesquels le coefficient de régression, mesurant la qualité de l'ajustement, est inférieur à un seuil fixé par l'utilisateur.

Les détails mathématiques de ces méthodes sont les suivants. Nous cherchons les composantes a et b du vecteur (a, b, c) normal au plan moyen d'équation $ax + by + cz + d = 0$. L'écart

¹Ceci est vrai pour les AFM classiques mais ne l'est pas pour les AFM 3D comme utilisé au Chap. 7.

²Ce bruit peut provenir de la rugosité intrinsèque de la surface ou être un bruit propre à la méthode d'acquisition (mode de l'AFM, hors contact, en contact ou « tapping »). Il peut également s'agir d'un bruit de l'électronique.

³Par exemple un plan entre deux facettes cristallines.

type \mathcal{S} de ces points par rapport au plan moyen peut s'écrire :

$$\mathcal{S} = \sqrt{\frac{\sum_{i,j} (ax_{i,j} + by_{i,j} + cz_{i,j} + d)^2 v_{i,j}}{\sum_{i,j} v_{i,j}}}, \quad (\text{D.1})$$

où la somme se fait sur les points de $\mathcal{M}_{i,j}$ appartenant à la fenêtre $n_x \cdot n_y$ et les $v_{i,j}$ sont les poids des points. Nous choisissons en général des poids égaux.

\mathcal{S} est minimisé par :

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial a} = 0 \quad (\text{D.2})$$

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial b} = 0 \quad (\text{D.3})$$

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial c} = 0 \quad (\text{D.4})$$

Ce qui conduit au système d'équations :

$$a \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j}^2 + b \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j} y_{i,j} + c \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j} z_{i,j} = -d \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j} \quad (\text{D.5})$$

$$a \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j} y_{i,j} + b \sum_{i,j} v_{i,j} y_{i,j}^2 + c \sum_{i,j} v_{i,j} y_{i,j} z_{i,j} = -d \sum_{i,j} v_{i,j} y_{i,j} \quad (\text{D.6})$$

$$a \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j} z_{i,j} + b \sum_{i,j} v_{i,j} y_{i,j} z_{i,j} + c \sum_{i,j} v_{i,j} z_{i,j}^2 = -d \sum_{i,j} v_{i,j} z_{i,j} \quad (\text{D.7})$$

Ce système peut s'écrire de façon matricielle :

$$AX = -dG, \quad (\text{D.8})$$

d'inconnu X et où :

$$X = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (\text{D.9})$$

$$A = \begin{pmatrix} \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j}^2 & \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j} y_{i,j} & \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j} z_{i,j} \\ \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j} y_{i,j} & \sum_{i,j} v_{i,j} y_{i,j}^2 & \sum_{i,j} v_{i,j} y_{i,j} z_{i,j} \\ \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j} z_{i,j} & \sum_{i,j} v_{i,j} y_{i,j} z_{i,j} & \sum_{i,j} v_{i,j} z_{i,j}^2 \end{pmatrix} \quad (\text{D.10})$$

$$G = \begin{pmatrix} \sum_{i,j} v_{i,j} x_{i,j} \\ \sum_{i,j} v_{i,j} y_{i,j} \\ \sum_{i,j} v_{i,j} z_{i,j} \end{pmatrix} \quad (\text{D.11})$$

Il suffit donc d'inverser la matrice A pour calculer la solution :

$$X = -dA^{-1}G \quad (\text{D.12})$$

En choisissant le vecteur solution comme unitaire, il vient :

$$1 = |d| \cdot \|A^{-1}G\| \quad (\text{D.13})$$

Ce qui permet d'écrire :

$$X = \pm \frac{A^{-1}G}{\|A^{-1}G\|} \quad (\text{D.14})$$

Le signe est déterminé en prenant la solution pour laquelle c est positif. La figure de pôles est ainsi obtenue en traçant b en fonction de a .

L'utilisateur donne une valeur seuil \mathcal{S}_{seuil} de l'écart type. Ainsi, seuls les plans tels que \mathcal{S} soit inférieur à \mathcal{S}_{seuil} sont sélectionnés. Il revient à l'utilisateur de correctement dimensionner la taille $n_x \cdot n_y$ de la fenêtre et la valeur de seuil \mathcal{S}_{seuil} . Un compromis est à trouver entre une taille de fenêtre assez grande pour ne pas noyer le signal dans le bruit mais assez petite pour ne pas générer de plan fictif. Quant au seuil, il est déterminé en sachant que, pour un nombre de points équivalents sur la figure de pôles, il est nécessaire d'augmenter \mathcal{S}_{seuil} conjointement à une augmentation de la taille de la fenêtre, et inversement. Si la surface est facettée, l'utilisateur verra apparaître des paquets de points sur la figure de pôles, correspondant aux plans denses. Enfin, une indexation automatique pourrait être envisagée.

Annexe E

Détermination du coefficient d'adimensionnalisation B

Cette annexe évalue le coefficient d'adimensionnalisation B , en vue de calibrer le simulateur MOVEFILM, et par suite, de proposer une valeur du coefficient de diffusion de surface D_s correspondant aux conditions expérimentales mises en œuvre. Précisons que, sous les hypothèses de système isotherme et isotrope, B est la seule inconnue permettant de complètement prédire l'évolution par diffusion de surface d'un système diphasé solide/gaz. La détermination de la valeur de B est donc d'un intérêt majeur. L'ajustement des échelles de temps et d'espace entre les profils simulés et expérimentaux nous permet ainsi de déterminer le facteur B . Le coefficient B est alors un véritable pont entre le temps physique et numérique permettant d'extrapoler les simulations une fois MOVEFILM calibré. La méthode consiste à comparer des résultats de caractérisation MEB fournis par STMicronics et des résultats de simulation numérique obtenus par MOVEFILM.

E.1 Rappel sur le coefficient d'adimensionnalisation B

Nous rappelons que l'équation de la diffusion de surface peut s'écrire (§ 3.1), dans l'approximation des faibles courbures,¹ par :

$$\frac{\partial y_N}{\partial t} + B \frac{\partial^4 y_N}{\partial s^4} = 0 \quad (\text{E.1})$$

où y_N est la normale à la surface d'abscisse curviligne s et t est le temps. Si la dimension caractéristique du système est H , l'unité de temps des simulations devient alors B/H^4 . L'avantage de cette adimensionnalisation de l'équation de diffusion de surface est que nous retrouvons les résultats de tous systèmes de même facteur de forme par simple homothétie de l'espace et dilatation du temps. Par exemple, l'état d'un système de dimension H au temps t correspond à l'état de ce même système de dimension $2H$ au temps $16t$. En écrivant l'équation de la diffusion de surface (§ 3.1), le coefficient d'adimensionnalisation prend la forme :

$$B = \frac{D_s \gamma^0 n_s (\Omega^0)^2}{k_B T} \quad [m^4 \cdot s^{-1}], \quad (\text{E.2})$$

¹Hors approximation, l'équation de la diffusion de surface peut également être adimensionnée par le même coefficient B .

où nous rappelons que D_s est le coefficient de diffusion de surface, γ^0 l'énergie de surface, n_s le nombre d'atomes par unité de surface, Ω^0 le volume atomique de référence et $k_B T$ l'énergie thermique.²

E.2 Extraction du coefficient B à partir de tranchées

E.2.1 Procédé expérimental

Le procédé expérimental mis en oeuvre par STMicroelectronics, est similaire à celui de Toshiba [95]. En partant d'une plaque de silicium vierge (« bulk »), des tranchées de différentes largeurs ont été gravées (Figs. E.1.a et E.1.b). Le tableau E.1 (colonnes P , L et D) résume les différents types de tranchées ainsi que leurs dimensions caractéristiques. Ces tranchées ont ensuite subi un recuit à une température de 1100°C pendant 10 minutes, sous une atmosphère hydrogénée (10 torr). Conformément aux attentes (Chap. 8), il est observé que les fonds des tranchées remontent tandis que les sommets descendent (Figs. E.1.c et E.2). Le traitement thermique a favorisé le transport de matière, globalement des sommets des tranchées vers les fonds. Les grandeurs P_{inf} et P_{sup} (Fig. E.1.c), résumées dans le tableau E.1 (colonnes P_{inf} , P_{sup}), ont été utilisées pour comparer les simulations et expériences.

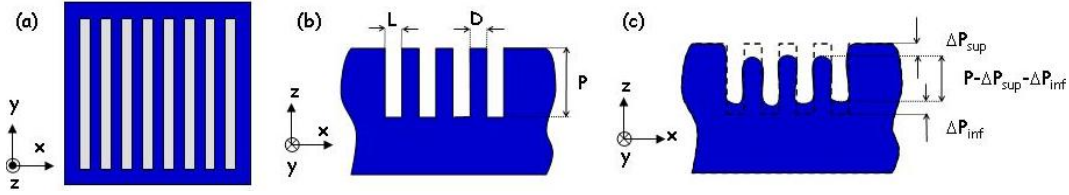


FIG. E.1 – Schéma des tranchées. (a) vue de dessus avant recuit, (b) vue en coupe avant recuit, (c) vue en coupe après recuit.

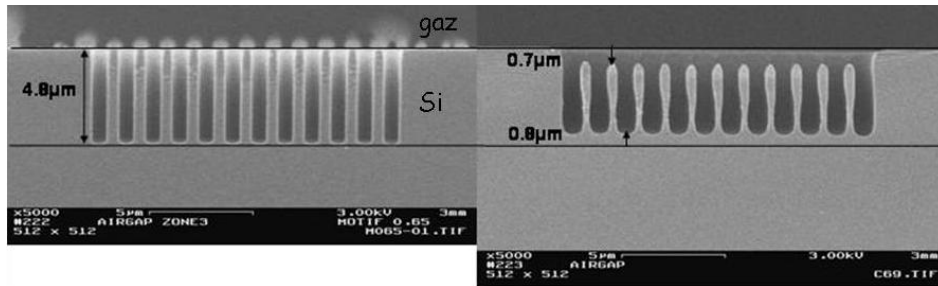


FIG. E.2 – Images MEB de tranchées profondes de 4,8 μm, (a) après gravure et avant recuit et (b) après recuit. Tel que le prévoit la simulation, les fonds de tranchées remontent (de 0,8 μm dans ce cas) tandis que les sommets descendent (de 0,7 μm dans ce cas).

²Dans le cas d'une anisotropie, soit du coefficient de diffusion de surface soit de l'énergie de surface, seul le préfacteur est contenu dans le coefficient B . Par exemple, un utilisateur de MOVEFILM désirant simuler l'évolution d'une surface avec une énergie de surface de la forme $\gamma = \gamma^0 [1 + \xi \cos(p\theta)]$, n'aura besoin d'indiquer dans MOVEFILM que l'énergie de surface normalisée : $1 + \xi \cos(p\theta)$, γ^0 étant contenu dans B .

Type de lignes	P	L	D	P_{inf}	P_{sup}	$P - P_{inf} - P_{sup}$
1 μm	5,05	1	1	0,37	0,33	4,35
0,9 μm	5	0,94	0,86	0,37	0,32	4,21
0,8 μm	4,9	0,85	0,76	0,37	0,46	3,89
0,7 μm	4,8	0,77	0,635	0,46	0,65	3,61
0,65 μm	4,8	0,73	0,575	0,5	0,65	3,45
0,6 μm	4,73	0,7	0,5	0,65	1,02	3,06
0,55 μm	4,7	0,67	0,44	X	X	X
0,5 μm	4,65	0,64	0,38	X	X	X

TAB. E.1 – Dimensions caractéristiques avant et après recuit. Les valeurs sont données en microns.

E.2.2 Résultats

Les dimensions caractéristiques P , L et D des différentes tranchées ont été reprises comme état initial des profils simulés, où une unité d'espace par simulation correspond expérimentalement à 1 μm . Pour chaque type de lignes, les dimensions simulées adimensionnelles $P_{inf}(t)$ et $P_{sup}(t)$ ont été tracées en fonction du temps (Fig. E.3.a). L'interpolation de ces courbes avec les valeurs expérimentales P_{inf} et P_{sup} (Tab. E.1) permet de déterminer un temps adimensionnel t_{adim} . Enfin, la comparaison entre t_{adim} et le temps expérimental de recuit t_{exp} permet de calculer le coefficient B .

La mesure de P_{inf} et P_{sup} sur les images MEB nécessite de superposer une image de référence avant recuit (Fig. E.2). Une autre méthode de détermination de t_{adim} , s'affranchissant de ce problème, a donc été développée. Celle-ci consiste à tirer des expériences, l'information relative $P - P_{inf} - P_{sup}$ (Fig. E.1) et non P_{inf} et P_{sup} indépendamment. Les mesures expérimentales sont récapitulées dans le Tab. (E.1). La Fig. (E.3.b) montre les résultats de cette méthode.

Par les deux méthodes, $t_{adim} = 0,12$ paraît être une bonne évaluation.³ Cette valeur est à comparer au temps expérimental de recuit de 600 secondes. En conclusion des comparaisons des expériences et des simulations, le coefficient d'adimensionnalisation B est évalué à :

$$B = \frac{0,12}{600} = 2 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{E.3})$$

Sachant que pour nos expériences $T = 1100^\circ\text{C}$ et en supposant, pour du silicium, $\gamma = 1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\Omega = (5,4 \cdot 10^{-10})^3/8 = 2,0 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \cdot \text{atome}^{-1}$, le coefficient de diffusion de surface moyen D_s multiplié par le nombre d'atomes par unité de surface n_s est évalué, aux conditions expérimentales d'études, à :

$$D_s n_s = 9,8 \cdot 10^9 \text{ at} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{E.4})$$

Le Tab. (E.2) donne un ordre de grandeur du coefficient de diffusion D_s , où n_s est évalué suivant les plans cristallins. Ces valeurs sont à comparer aux valeurs du coefficient de diffusion de surface sur (100) données par Lagally *et al.* [137] de quelques 10^{-12} à quelques $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

³Nous préférons utiliser la méthode correspondant à la Fig. (E.3.b) étant donné qu'elle s'affranchit du problème d'alignement avec l'état initial. De plus, les interpolations donnent une variation plus faible sur t_{adim} en fonction du type de lignes.

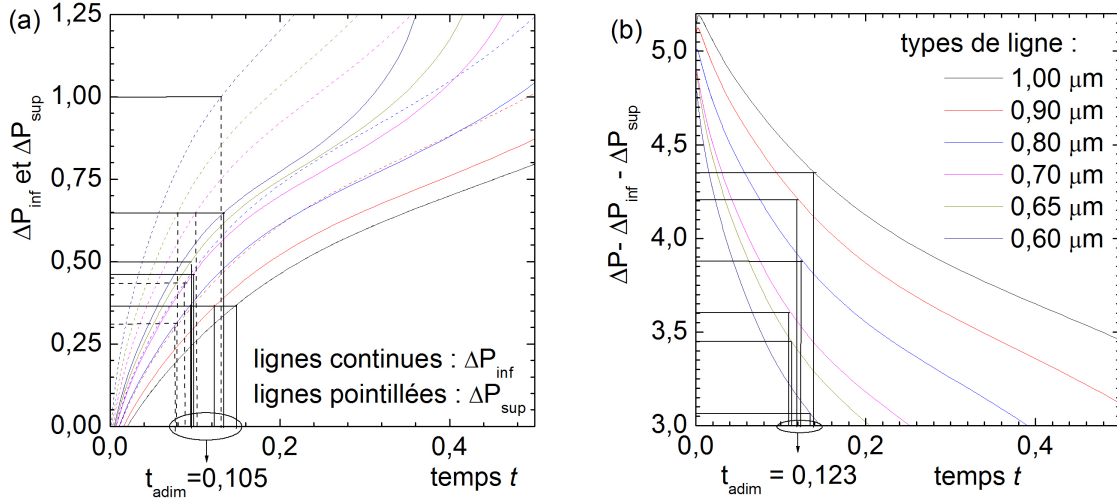


FIG. E.3 – Évolution au cours du temps, par simulation et pour chaque type de lignes (Fig. E.1), (a) des remontées des tranchées P_{inf} et de la descente des sommets P_{sup} ; (b) de la profondeur des tranchées $P - P_{inf} - P_{sup}$ au cours du temps. L'interpolation des mesures expérimentales sur les courbes simulées permet de déterminer un temps adimensionnel t_{adim} proche de 0,12.

Type de plans	(100)	(110)	(111)
D_s ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$

TAB. E.2 – Ordres de grandeur du coefficient de surface D_s calculés suivant les plans cristallins.

La Fig. (E.4) compare un profil MEB après un recuit de 10 minutes et un profil de simulation après un temps adimensionnel 0,12. La simulation rend bien compte de l'abaissement des sommets et de la remontée des fonds de tranchées. Néanmoins, les profils simulés sont plus bombés près des sommets. L'une des hypothèses de cette perte de masse est le transport de matière vers les extrémités des contacts dans la perpendiculaire au plan de simulation. Des simulations en trois dimensions pourraient confirmer ou infirmer cette hypothèse. Des comparaisons entre profils caractérisés et profils calculés sur des tranchées longues peuvent aussi permettre de s'affranchir de l'influence d'un éventuel flux de matière dans la direction transverse au plan de simulation pour autant que la caractérisation soit faite loin des extrémités des tranchées.

En conclusion de cette méthode, la comparaison des résultats de caractérisation MEB fournis par STMicroelectronics et des résultats de simulations numériques réalisées sur MOVEFILM a permis de déterminer le coefficient d'adimensionnalisation B et ainsi de calibrer la dynamique de transport de matière par diffusion de surface du simulateur MOVEFILM. Cette comparaison a également conduit à l'évaluation de la valeur du coefficient de diffusion de surface moyen compris entre $5 \cdot 10^{-10}$ et $1,5 \cdot 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$. En perspective, il serait intéressant de compléter ce type de comparaison sur des motifs différents avec les mêmes conditions expérimentales, par exemple sur un puits circulaire isolé ce qui permettrait de s'affranchir du problème provenant de la troisième direction (expérimentalement les tranchées ne sont pas infiniment longues). Une seconde perspective est de réitérer ces comparaisons sur des motifs identiques en modi-

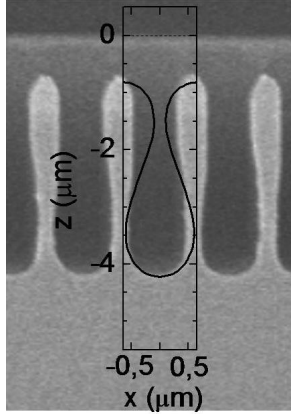


FIG. E.4 – Superposition des profils après un recuit de 10 minutes (photo MEB) et un temps adimensionnel de simulation de 0,12 (graphe), correspondant à une ligne de type $0,65 \mu\text{m}$. Les échelles ont été respectées entre la photo MEB et le graphe.

fiant simplement la température du recuit (dans la gamme $T_f/2 < T < 3T_f/4$, où T_f est la température de fusion du silicium). Il serait alors possible de déterminer la dépendance en température du coefficient de diffusion de surface et ainsi d'évaluer une énergie d'activation moyenne. C'est sur ce principe présenté à la section suivante, que l'extraction des résultats expérimentaux de Sato *et al.* [93] nous a permis d'évaluer une énergie d'activation.

E.3 Extraction du coefficient B à partir de puits

Sato *et al.* [85] ont également réalisé des recuits hydrogénés (10 Torr), pour des températures allant de 800°C à 1100°C , de motifs de silicium gravés et ont observé leur évolution. Deux distinctions majeures peuvent être relevées par rapport aux expériences de la section précédente. Tout d'abord, leurs systèmes initiaux ne sont pas des tranchées (avec une longueur grande devant la largeur des motifs), mais sont des motifs rectangulaires dont la longueur est du même ordre de grandeur que la largeur des motifs. Nous assimilerons ces motifs à des puits. Le rapport des longueurs sur les largeurs des motifs est de 3 dans ce cas. Ensuite, ils observent l'arrondissement de la section des puits et extraient, non pas la quantité de remontée des tranchées ou puits, mais le rapport de la longueur des puits sur leur largeur après recuit.

Nous avons procédé à la même méthode de comparaison des simulations (par MOVEFILM) et des expériences (de Sato *et al.*) qu'à la section précédente, en ajustant le temps expérimental des recuits par un temps de simulation. La Fig. (E.5.a) montre l'évolution du rapport de la longueur sur la largeur de la section horizontale des motifs, où les points expérimentaux correspondent très correctement à la courbe obtenue par simulation. L'extraction des temps nous permet, de la même manière qu'à la section précédente, de calculer des coefficients B de $3,8 \cdot 10^{-8} \mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$ (à 800°C) à $4,3 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$ (à 1100°C). Nous pouvons alors calculer les coefficients de diffusion de surface correspondant à ces valeurs de B . Nous trouvons des coefficients de diffusion de surface de $2,2 \cdot 10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (pour 800°C , évalué sur un plan (100)) à $2,2 \cdot 10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (pour 1100°C , évalué sur un plan (100)). En traçant le logarithme de ces coefficients de diffusion en fonction de l'inverse de la température (Fig. E.5.b), et en supposant une loi d'Arrhénius, nous pouvons tirer un coefficient d'activation de 2,13 eV. Ce résultat du coefficient d'activation est à comparer à celui calculé par Kuribayashi *et al.* [82] de 3,5 eV et par Keeffe *et al.* [138] de 2,35 eV. Ces différences peuvent être expliquées par les différences de conditions et procédés expérimentaux.

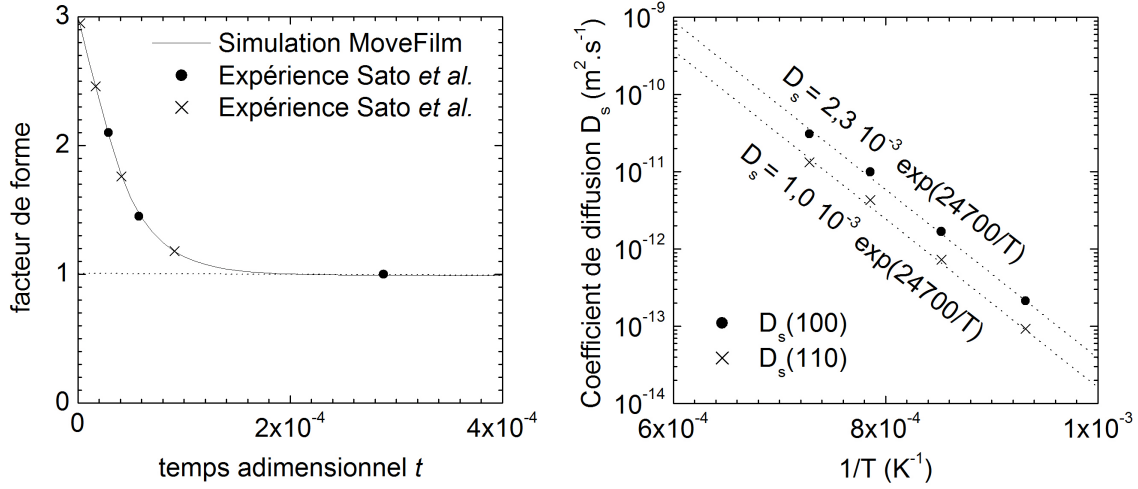


FIG. E.5 – (a) Facteur de forme final (rapport de la longueur sur la largeur après recuit) des tranchées de section initialement rectangulaire avec un rapport de trois. (b) Évaluation des coefficients de diffusion de surface D_s sur les plans (100) et (110), calculés à partir de l'ajustement en (a) en fonction de l'inverse de la température T (le point de gauche est évalué à partir de la figure 5 de [93] tandis que les trois autres points sont évalués à partir de la figure 8 de cette même référence).

Nous notons que le calcul du coefficient de diffusion se fait sur un plan spécifique, alors qu'expérimentalement, ce coefficient correspond à un coefficient « moyen ».⁴ Les valeurs de ces coefficients est donc à nuancer. Néanmoins, les énergies d'activation extraites ne sont pas impactées par le choix d'un plan pour le calcul des coefficients de diffusion de surface.⁵ Les valeurs des coefficients B ne sont pas non plus affectées par le choix d'un plan. Nous spécifierons tout de même que les coefficients B extraits sont des coefficients « moyens », car ils correspondent à une diffusion dans de multiples directions et sur de multiples plans.

En conclusion, les résultats des deux méthodes utilisées pour calculer le coefficient d'adimensionnalisation B se recouvrent. Ces valeurs du coefficient B sont à comparer à celle obtenue selon des travaux complémentaires de Sudoh *et al.* [85]. Nous donnons comme récapitulatif :

- Par STMicroelectronics/MOVEFILM (à $T=1100^\circ\text{C}$, 10 Torr) (§ E.2) :

$$B = 2 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{E.5})$$

- Par Sudoh/MOVEFILM (à $T=1000^\circ\text{C}$, 10 Torr) (§ E.3) :

$$B = 1,5 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{E.6})$$

- Par Sudoh (à $T=1000\text{K}$) [85] :

$$B = 1 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{E.7})$$

Lors de ce travail, nous utiliserons la valeur de B extraite à la section (§ E.2), à savoir $2 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$.

⁴Ceci est vrai pour nos travaux comme pour les travaux cités de la littérature.

⁵En effet, l'énergie d'activation correspond à la pente de la courbe $\ln(D_s)$ en fonction de $1/T$ (par une loi d'Arrhénius) alors que le choix du plan engendre une simple translation de cette courbe (Fig. E.4.b).

Annexe F

Dynamique d'une nappe par diffusion de surface

Dans cette annexe, il s'agit de calculer la dynamique d'une nappe (surface 2D) évoluant par diffusion de surface. Soit une nappe quelconque, où x , y , z et t sont respectivement l'abscisse, l'ordonnée, la cote et le temps :

$$z = f(x, y, t) \quad (\text{F.1})$$

Nous supposons les variables de temps et d'espace séparables :¹

$$z = g_1(x, y)g_2(t) \quad (\text{F.2})$$

Le système étant considéré comme infini, nous nous autorisons une décomposition en série de Fourier de la fonction quelconque g_1 , dont une fonction de base peut s'écrire :²

$$z = h_0 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_x}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda_y}\right) \cdot g_{\lambda_x, \lambda_y}(t) \quad (\text{F.3})$$

L'objet de cette annexe est de calculer g_{λ_x, λ_y} en fonction de λ_x et λ_y . Nous définissons les dérivées partielles :

$$p_x = \frac{\partial z}{\partial x} \quad (\text{F.4})$$

$$p_y = \frac{\partial z}{\partial y} \quad (\text{F.5})$$

$$p_{xx} = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad (\text{F.6})$$

$$p_{xy} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad (\text{F.7})$$

$$p_{yy} = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \quad (\text{F.8})$$

La courbure moyenne en 3D a pour expression générale :

$$\kappa = \frac{1}{2} \frac{(1 + p_x^2) p_{yy} - 2p_x p_y p_{xy} + (1 + p_y^2) p_{xx}}{(1 + p_x^2 + p_y^2)^{3/2}} \quad (\text{F.9})$$

¹Nous montrerons que cette hypothèse est compatible avec l'équation de la diffusion de surface aux faibles perturbations.

²Le facteur de la composante (λ_x, λ_y) est compris dans la fonction g_{λ_x, λ_y} .

Dans l'approximation des faibles perturbations, la courbure moyenne se réduit à :

$$\kappa = \frac{1}{2}(p_{xx} + p_{yy}) \quad (\text{F.10})$$

Sachant qu'aux faibles perturbations, l'expression du potentiel calculé par Herring est [12] :³

$$\mu = -2\gamma\kappa\Omega^0, \quad (\text{F.11})$$

où Ω_0 est le volume atomique de référence, il vient :

$$\mu = \gamma\Omega^0(2\pi)^2 \left(\frac{1}{\lambda_x^2} + \frac{1}{\lambda_y^2} \right) \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_x}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda_y}\right) g_{\lambda_x, \lambda_y}(t) \quad (\text{F.12})$$

Le flux du point (x, y) dans la direction $(\cos \alpha \vec{e}_1, \sin \alpha \vec{e}_2)$ c'est-à-dire dans la direction d'angle α (Fig. F.1) :

$$\vec{J}_\alpha(x, y) = -\frac{D_s n_s}{k_B T} \lim_{dh \rightarrow 0} \frac{\mu(x + dh \cos \alpha, y + dh \sin \alpha) - \mu(x, y)}{dh} \quad (\text{F.13})$$

En développant l'expression du potentiel (Éq. F.12) dans la définition du flux (Éq. F.13), nous trouvons :

$$\begin{aligned} \vec{J}_\alpha(x, y) = & \frac{D_s n_s \Omega^0 \gamma}{k_B T} (2\pi)^3 \left(\frac{1}{\lambda_x^2} + \frac{1}{\lambda_y^2} \right) \frac{1}{\lambda_x \lambda_y} \\ & \left[\lambda_y \cos(\alpha) \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda_y}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda_x}\right) + \lambda_x \sin(\alpha) \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_x}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{\lambda_y}\right) \right] g_{\lambda_x, \lambda_y}(t) \end{aligned} \quad (\text{F.14})$$

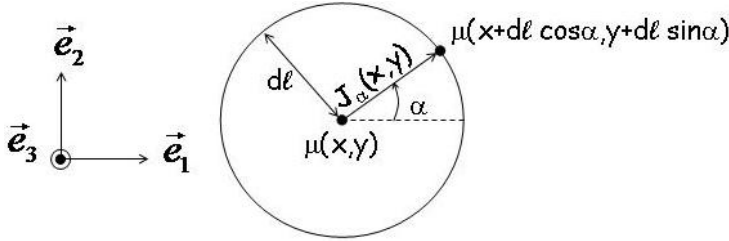


FIG. F.1 – Schéma du flux $J_\alpha(x, y)$ entre le point (x, y) et le point $(x + dl \cos \alpha, y + dl \sin \alpha)$, où dl est un élément infinitésimal de longueur.

L'incrément du nombre d'atomes δN au point (x, y) au cours du temps δt est l'intégrale des flux traversant le contour \mathcal{C} de l'élément de surface infinitésimal de la nappe dS (Fig. F.2) :

$$\delta N(x, y) = \int_0^{2\pi} J_{\beta+\pi}(x + dl \cos \beta, y + dl \sin \beta) d\beta \delta t dl, \quad (\text{F.15})$$

où l'intégrale est une intégrale sur β . En utilisant l'expression du flux Éq. (F.14), il vient :

$$\delta N = -\frac{D_s n_s \Omega^0 \gamma}{k_B T} (2\pi)^5 (dh)^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\lambda_x^2} + \frac{1}{\lambda_y^2} \right)^2 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_x}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda_y}\right) g_{\lambda_x, \lambda_y}(t) \delta t \quad (\text{F.16})$$

³La courbure moyenne est la demi-somme des courbures principales.

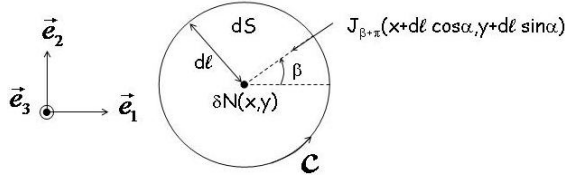


FIG. F.2 – Schéma de l'incrément de matière δN de l'élément de surface infinitésimal dS centré sur le point (x, y) .

Si l'on suppose qu'entre t et $t + \delta t$, la courbure n'est que très peu modifiée localement, l'incrément de volume au cours de δt est égal à : $\Omega^0 \delta N = dS dh$ (Fig. F.3). La vitesse du point considéré est donc de :

$$v = \frac{\Omega_0 \delta N}{dS} \cdot \frac{1}{\delta t} \quad (\text{F.17})$$

Or, d'après l'expression de la fonction initiale (Éq. F.3), la vitesse du point prend également l'expression :

$$v = \frac{\partial z}{\partial t} = \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_x}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda_y}\right) \frac{\partial g_{\lambda_x, \lambda_y}(t)}{\partial t} \quad (\text{F.18})$$

En égalant les expressions de la vitesse (Éqs. F.17 et F.18)⁴, en utilisant l'expression de l'incrément de matière (Éq. F.16) et en utilisant l'égalité $dS = \pi d\ell^2$, nous prouvons que la séparation des variables de temps et d'espace dans l'expression générale de la nappe est compatible avec l'équation de la diffusion de surface aux faibles perturbations, et nous trouvons une dépendance exponentielle en temps de g_{λ_x, λ_y} , d'expression :

$$g_{\lambda_x, \lambda_y}(t) = C_{te} \exp(\nu_{\lambda_x, \lambda_y} t) \quad (\text{F.19})$$

où C_{te} est une constante indépendante des coordonnées de temps et d'espace, et où le taux de croissance vaut :

$$\nu_{\lambda_x, \lambda_y} = -B(2\pi)^4 \left(\frac{1}{\lambda_x^2} + \frac{1}{\lambda_y^2} \right)^2 \quad (\text{F.20})$$

où B est le facteur d'adimensionnalisation de l'équation de diffusion de surface aux faibles perturbations :

$$B = \frac{D_s n_s (\Omega^0)^2 \gamma}{k_B T} \quad (\text{F.21})$$

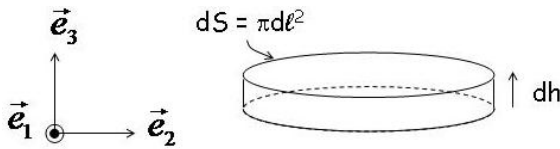


FIG. F.3 – Schéma du déplacement de l'élément de surface dS .

D'une part, de cette expression du facteur de croissance d'une nappe faiblement perturbée, nous pouvons tirer les différences de l'évolution d'une perturbation 2D par rapport à une perturbation 3D. En effet, à la limite $\lambda_y \rightarrow \infty$ et en notant $\lambda_x \equiv \lambda$, nous retrouvons le facteur de croissance en 2D de l'Éq. (3.20) discutée par Mullins, Lançon, Villain et Cahn [6, 33, 34] :

$$\nu_{2D} = -B(2\pi)^4 \frac{1}{\lambda^4} \quad (\text{F.22})$$

⁴Ce qui revient à utiliser l'équation de la diffusion de surface en 3D et dans l'approximation des faibles courbures, dont l'équivalent en 2D est l'Éq. (3.8).

D'autre part, si nous imaginons, en 3D, des longueurs d'onde égales entre les perturbations suivant x et y ($\lambda_x = \lambda_y$), nous constatons alors que (en notant ν_{3D} au lieu de $\nu_{\lambda_x, \lambda_y}$) :

$$\frac{\nu_{3D}}{\nu_{2D}} = 4 \quad (\text{F.23})$$

Sachant que ν est compris dans une exponentielle (Éq. F.3), la différence d'évolution entre les systèmes 2D et 3D est très importante. L'étude des systèmes 3D, par exemple le lissage d'une surface, ne peut donc pas se réduire à l'étude de systèmes 2D. De plus, ces calculs justifient en partie les différences flagrantes de comportement entre les systèmes 2D–cartésiens (Chap. 3) et les systèmes 2D–axisymétriques (Chap. 8), par l'ajout d'une courbure dans la troisième direction pour des systèmes 2D–axisymétriques.

Enfin, nous pouvons démontrer que ce taux de croissance ν_{3D} justifie l'utilisation d'une PSD (« Power Spectral Density ») circulaire, qui sera préférée à l'utilisation de moyennes de PSD–1D.⁵

⁵La PSD, utilisée par les microscopistes pour analyser la rugosité de surface, est égale au carré de la norme de la transformée de Fourier de la surface. Cette fonction fournit une représentation de l'amplitude de la rugosité en fonction de la fréquence spatiale. La PSD–1D est obtenue par la transformée de Fourier 1D d'une ligne (1D), tandis que la PSD–2D est obtenue par la transformée de Fourier 2D d'une surface (2D). La PSD–2D dépend donc de deux fréquences spatiales f_x et f_y . La PSD circulaire est une moyenne de la PSD–2D pour $f_x^2 + f_y^2$ constant.

Annexe G

Calcul du champ de contrainte proche de la ligne triple

Il s'agit dans cette annexe de calculer le champ de contraintes dans un angle du film proche de la ligne triple, avec une déformation imposée sur une des faces (au contact du substrat) et une surface libre sur l'autre (au contact du gaz), par une méthode inspirée de la mécanique de la rupture.¹

G.1 Géométrie et hypothèses du système étudié

La géométrie considérée est un secteur angulaire compris entre les angles 0 et α . Le film est compris entre le gaz et le substrat (Fig. G.1). Les hypothèses sont les suivantes :

- Le matériau est en équilibre.
- Le matériau est régi par la théorie linéaire, isotrope et est caractérisé par les modules de Young E_f et Poisson ν_f ou par ses coefficients de Lamé λ_f et μ_f définis par :

$$\lambda_f = \frac{E_f \nu_f}{(1 + \nu_f)(1 - 2\nu_f)} \quad (\text{G.1})$$

$$\mu_f = \frac{E_f}{2(1 + \nu_f)} \quad (\text{G.2})$$

- Hypothèse de base de la mécanique de la rupture : dans les coordonnées polaires (r, θ) , nous supposons les variables r et θ séparables dans l'expression du déplacement \underline{U} :²

$$U_r(r, \theta) = f_r(r)u_r(\theta) \quad (\text{G.3})$$

$$U_\theta(r, \theta) = f_\theta(r)u_\theta(\theta) \quad (\text{G.4})$$

- Conditions aux limites du chargement mécanique à l'interface ($\theta = 0$) : la déformation ε_{rr} est constante et imposée par le substrat :

$$\varepsilon_{rr}(r, \theta = 0) = \varepsilon_{int}, \quad (\text{G.5})$$

¹Les calculs de cette annexe ont été réalisés par François de Crécy.

²Nous verrons que cette écriture sous forme de variables séparables est compatible avec les équations à résoudre.

- Conditions aux limites du chargement mécanique à la surface ($\theta = \alpha$) : la surface est libre, la pression du gaz est considérée comme nulle et nous considérons les contraintes et rigidités de surface nulles d'où les contraintes nulles à la surface :³

$$\sigma_{r\theta}(r, \theta = \alpha) = \sigma_{\theta\theta}(r, \theta = \alpha) = 0 \quad (\text{G.7})$$

- Hypothèse sur la troisième direction : le système est en déformation plane, c'est-à-dire que :

$$U_z = 0 \quad (\text{G.8})$$

$$\frac{\partial U_r}{\partial z} = 0 \quad (\text{G.9})$$

$$\frac{\partial U_\theta}{\partial z} = 0 \quad (\text{G.10})$$

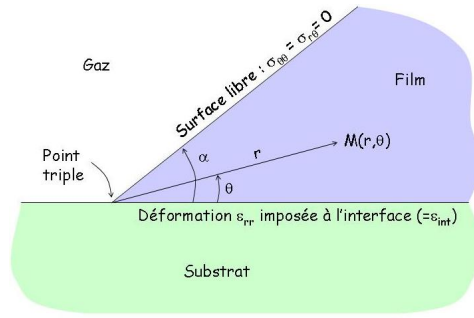


FIG. G.1 – Schéma de la géométrie proche du point triple.

G.2 Équations de bilan des forces

Les équations de base de la mécanique sont un équilibre du matériau et sa réaction au chargement donné par le modèle linéaire choisi, soit respectivement :

$$\text{div}(\underline{\underline{\sigma}}) = 0 \quad (\text{G.11})$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \lambda_f \cdot \text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}) \cdot \underline{\underline{I}} + 2\mu_f \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (\text{G.12})$$

En coordonnées cylindriques et en utilisant le fait que la contrainte soit indépendante de

³De façon générale, l'équilibre à une interface entre un matériau 1 et un matériau 2 est donné par :

$$(\underline{\underline{\sigma}}_{1,v} - \underline{\underline{\sigma}}_{2,v}) \cdot \vec{n} = \nabla_s \left(\underline{\underline{C}}_s \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} + \underline{\underline{\sigma}}_{s,0} \right) \quad (\text{G.6})$$

où $\underline{\underline{\sigma}}_{1,v}$ et $\underline{\underline{\sigma}}_{2,v}$ sont les tenseurs de contraintes volumiques des deux matériaux pris à la surface, \vec{n} est le vecteur unitaire normal à l'interface orienté de 1 vers 2, ∇_s est l'opérateur de gradient surfacique, $\underline{\underline{C}}_s$ est le tenseur des rigidités surfaciques, $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est le tenseur des déformations et $\underline{\underline{\sigma}}_{s,0}$ est le tenseur des contraintes surfaciques à déformations nulles. Dans notre cas, nous faisons l'approximation de contraintes et rigidités surfaciques nulles (i.e. $\underline{\underline{\sigma}}_{s,0} = 0$ et $\underline{\underline{C}}_s = 0$) ainsi qu'une pression nulle du gaz environnant (i.e. $\underline{\underline{\sigma}}_{2,v} = 0$).

z , l'équation d'équilibre donne [139] :

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} = 0 \quad (\text{G.13})$$

$$\frac{\partial \sigma_{\theta r}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{\theta z}}{\partial z} + \frac{2\sigma_{\theta r}}{r} = 0 \quad (\text{G.14})$$

$$\frac{\partial \sigma_{zr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{z\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{zr}}{r} = 0 \quad (\text{G.15})$$

Les déformations en coordonnées cylindriques sont [139] :

$$\varepsilon_{rr} = \frac{\partial U_r}{\partial r} \quad (\text{G.16})$$

$$\varepsilon_{r\theta} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial U_\theta}{\partial r} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial U_r}{\partial \theta} - U_\theta \right) \right] \quad (\text{G.17})$$

$$\varepsilon_{\theta\theta} = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} + U_r \right) \quad (\text{G.18})$$

$$\varepsilon_{rz} = \varepsilon_{\theta z} = \varepsilon_{zz} = 0 \quad (\text{G.19})$$

Soit, en développant avec les formes des déplacements, les déformations peuvent également s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon_{rr}(r, \theta) = u_r(\theta) f'_r(r) \quad (\text{G.20})$$

$$\varepsilon_{r\theta}(r, \theta) = \frac{1}{2} \left(u_\theta(\theta) f'_\theta(r) + \frac{-f_\theta(r) u_\theta(\theta) + f_r(r) u'_r(\theta)}{r} \right) \quad (\text{G.21})$$

$$\varepsilon_{\theta\theta}(r, \theta) = \frac{f_r(r) u_r(\theta) + f_\theta(r) u'_\theta(\theta)}{r} \quad (\text{G.22})$$

Ces formes de déformations sont ensuite injectées dans l'équation de la réaction du matériau (Éq. 6.2) :

$$\sigma_{rr} = 2\mu_f f'_r(r) u_r(\theta) + \lambda_f \left[f'_r(r) u_r(\theta) + \frac{f_r(r) u_r(\theta) + f_\theta(r) u'_\theta(\theta)}{r} \right] \quad (\text{G.23})$$

$$\sigma_{r\theta} = \mu_f \left[f'_\theta(r) u_\theta(\theta) + \frac{-f_\theta(r) u_\theta(\theta) + f_r(r) u'_r(\theta)}{r} \right] \quad (\text{G.24})$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \lambda_f u_r(\theta) f'_r(r) + \frac{\lambda_f + 2\mu_f}{r} [f_r(r) u_r(\theta) + f_\theta(r) u'_\theta(\theta)] \quad (\text{G.25})$$

$$\sigma_{zz} = \lambda_f u_r(\theta) f'_r(r) + \frac{\lambda_f}{r} [f_r(r) u_r(\theta) + f_\theta(r) u'_\theta(\theta)] \quad (\text{G.26})$$

$$\sigma_{rz} = 0 \quad (\text{G.27})$$

$$\sigma_{\theta z} = 0 \quad (\text{G.28})$$

Ces dernières expressions de la contrainte sont injectées dans les équations d'équilibre donnant respectivement les bilans des forces en r et θ :

$$\begin{aligned} & [-(\lambda_f + 3\mu_f) f_\theta(r) + r(\lambda_f + \mu_f) f'_\theta(r)] u'_\theta(\theta) + r(\lambda_f + 2\mu_f) u_r(\theta) [f'_r(r) + r f''_r(r)] \\ & + f_r(r) [-(\lambda_f + 2\mu_f) u_r(\theta) + \mu_f u''_r(\theta)] = 0 \end{aligned} \quad (\text{G.29})$$

$$\begin{aligned}
 & [(\lambda_f + 3\mu_f)f_r(r) + r(\lambda_f + \mu_f)f'_r(r)] u'_r(\theta) + r\mu_f u_\theta(\theta) [f'_\theta(r) + rf''_\theta(r)] \\
 & + f_\theta(r) [-\mu_f u_\theta(\theta) + (\lambda_f + 2\mu_f)u''_\theta(\theta)] = 0
 \end{aligned} \tag{G.30}$$

Le bilan des forces en z ne fournit rien de nouveau.

Ces équations de bilans de forces étant linéaires, nous nous autorisons, pour les résoudre, à décomposer la solution en une somme d'une solution particulière satisfaisant la déformation imposée à l'interface et d'une solution générale de Dirichlet (déplacements imposés nuls) en $\theta = 0$ [58]. La solution complète vérifie alors bien la condition de déformation imposée à l'interface. Nous allons détailler la recherche de la solution particulière puis des solutions générales.

G.3 Recherche d'une solution particulière

Nous recherchons donc une solution particulière satisfaisant la condition $\varepsilon_{rr}(r, \theta = 0) = \varepsilon_{int}$. Nous posons arbitrairement : $u_r(\theta = 0) = 1$ et $f'_r(r) = \varepsilon_{int}$. En imposant de plus que le déplacement U_r soit nul en $r = 0$, nous obtenons $f_r(r) = \varepsilon_{int}r$. Cette forme de f_r permet de réécrire le bilan de forces en r (Éq. G.29) :

$$\left[-(\lambda_f + 3\mu_f) \frac{f_\theta(r)}{r} + (\lambda_f + \mu_f)f'_\theta(r) \right] u'_\theta(\theta) + \varepsilon_{int}\mu_f u''_r(\theta) = 0 \tag{G.31}$$

Pour que cette équation soit vérifiée quels que soient r et θ , il faut que le terme qui dépend de r soit égal à une constante que nous notons C_{te} . On doit donc résoudre l'équation différentielle :

$$-(\lambda_f + 3\mu_f) \frac{f_\theta(r)}{r} + (\lambda_f + \mu_f)f'_\theta(r) = C_{te} \tag{G.32}$$

Dont la solution est :

$$f_\theta(r) = -\frac{C_{te}r}{2\mu_f} + c_1 [r(\lambda_f + \mu_f)]^{\frac{\lambda_f + 3\mu_f}{\lambda_f + \mu_f}}, \tag{G.33}$$

où c_1 est une constante d'intégration. Avec cette expression de $f_\theta(r)$, les bilans respectivement en r et θ conduisent à :

$$C_{te}u'_\theta(\theta) + \varepsilon_{int}\mu_f u''_r(\theta) = 0 \tag{G.34}$$

$$\begin{aligned}
 & 8c_1\mu_f^3 [r(\lambda_f + \mu_f)]^{\frac{\lambda_f + 3\mu_f}{\lambda_f + \mu_f}} u_\theta(\theta) \\
 & + (\lambda_f + \mu_f)^2 \left(4r\varepsilon_{int}\mu_f u'_r(\theta) - \left\{ C_{te}r - 2c_1\mu_f [r(\lambda_f + \mu_f)]^{\frac{\lambda_f + 3\mu_f}{\lambda_f + \mu_f}} \right\} u''_\theta(\theta) \right) = 0
 \end{aligned} \tag{G.35}$$

Le bilan en θ ne peut être satisfait pour tout r et θ que si $c_1 = 0$. Avec cette valeur nulle de c_1 , le bilan en θ conduit à :

$$4\varepsilon_{int}\mu_f u'_r(\theta) - C_{te}u''_\theta(\theta) = 0 \tag{G.36}$$

En combinant les formes Éq. (G.34) et Éq. (G.36) des nouveaux bilans obtenus, nous obtenons l'équation différentielle :

$$u'_r(\theta) + \frac{1}{4}u'''_r(\theta) = 0, \tag{G.37}$$

dont la solution est :

$$u_r(\theta) = a_1 + a_2 \cos(2\theta) + a_3 \sin(2\theta) \quad (\text{G.38})$$

La solution correspondante de u_θ est obtenue par exemple par l'Éq. (G.34) :

$$u_\theta(\theta) = \frac{2\varepsilon_{int}\mu_f}{C_{te}} [a_2 \sin(2\theta) - a_3 \cos(2\theta) + a_4], \quad (\text{G.39})$$

où a_4 est une constante d'intégration. Les conditions aux limites $u_\theta(\theta = 0) = 0$, $u_r(\theta = 0) = 1$, $\sigma_{\theta\theta}(\theta = \alpha) = 0$ et $\sigma_{r\theta}(\theta = \alpha) = 0$ permettent de déterminer les quatre constantes d'intégration a_1 à a_4 et les déplacements solutions sont donc :

$$U_r(r, \theta) = \varepsilon_{int} \frac{\mu_f + (\lambda_f + \mu_f) \cos[2(\theta - \alpha)]}{\mu_f + (\lambda_f + \mu_f) \cos(2\alpha)} r \quad (\text{G.40})$$

$$U_\theta(r, \theta) = -2\varepsilon_{int} \frac{(\lambda_f + \mu_f) \cos(\theta - 2\alpha) \sin \theta}{\mu_f + (\lambda_f + \mu_f) \cos(2\alpha)} r \quad (\text{G.41})$$

Ces déplacements nous permettent de calculer les déformations exprimées en coordonnées cylindriques par les Éqs. (G.16) à (G.19), puis les contraintes par l'Éq. (6.2) :

$$\varepsilon_{rr}(r, \theta) = \varepsilon_{int} \frac{\mu_f + (\lambda_f + \mu_f) \cos[2(\theta - \alpha)]}{\mu_f + (\lambda_f + \mu_f) \cos(2\alpha)} \quad (\text{G.42})$$

$$\varepsilon_{r\theta}(r, \theta) = -\varepsilon_{int} \frac{(\lambda_f + \mu_f) \sin[2(\theta - \alpha)]}{\mu_f + (\lambda_f + \mu_f) \cos(2\alpha)} \quad (\text{G.43})$$

$$\varepsilon_{\theta\theta}(r, \theta) = \varepsilon_{int} \frac{\mu_f - (\lambda_f + \mu_f) \cos[2(\theta - \alpha)]}{\mu_f + (\lambda_f + \mu_f) \cos(2\alpha)} \quad (\text{G.44})$$

$$\sigma_{rr}(r, \theta) = 4\varepsilon_{int} \frac{\mu_f (\lambda_f + \mu_f) \cos^2(\theta - \alpha)}{\mu_f + (\lambda_f + \mu_f) \cos(2\alpha)} \quad (\text{G.45})$$

$$\sigma_{r\theta}(r, \theta) = -2\varepsilon_{int} \frac{\mu_f (\lambda_f + \mu_f) \sin[2(\theta - \alpha)]}{\mu_f + (\lambda_f + \mu_f) \cos(2\alpha)} \quad (\text{G.46})$$

$$\sigma_{\theta\theta}(r, \theta) = 4\varepsilon_{int} \frac{\mu_f (\lambda_f + \mu_f) \sin^2(\theta - \alpha)}{\mu_f + (\lambda_f + \mu_f) \cos(2\alpha)} \quad (\text{G.47})$$

$$\sigma_{zz}(r, \theta) = 2\varepsilon_{int} \frac{\mu_f \lambda_f}{\mu_f + (\lambda_f + \mu_f) \cos(2\alpha)} \quad (\text{G.48})$$

Remarquons que les contraintes et déformations étant indépendantes de r , cette solution particulière est régulière.⁴ De plus, nous remarquons que les déformations peuvent s'exprimer uniquement en fonction du coefficient de Poisson ν_f , indépendamment du module de Young E_f .

G.4 Recherche des solutions générales

À cette solution particulière, il faut additionner les solutions générales, que nous cherchons sous la forme :

$$f_r(r) = c_r r^\zeta \quad (\text{G.49})$$

$$f_\theta(r) = c_\theta r^\zeta \quad (\text{G.50})$$

⁴Un mode mécanique est considéré comme régulier quand les contraintes et déformations ne divergent pas en $r = 0$. Au contraire, quand les contraintes et déformations tendent vers l'infini en $r = 0$, le mode est dit singulier.

où c_r et c_θ sont des constantes et où $\zeta \neq 1$. Ces solutions satisfont d'une part une condition de Dirichlet à l'interface (i.e. déplacements imposés nuls en $\theta = 0$), ce qui engendre que $u_r(\theta = 0)$ et $u_\theta(\theta = 0)$ soient nuls ; et d'autre part une condition de Neumann à la surface, d'où il vient que $\sigma_{r\theta}(\theta = \alpha)$ et $\sigma_{\theta\theta}(\theta = \alpha)$ soient nuls. Nous pouvons réécrire les bilans de forces (Éqs. G.29 et G.30) avec les Éqs. (G.49) et (G.50), nous conduisant à :

$$c_r(\zeta^2 - 1)(\lambda_f + 2\mu_f)u_r(\theta) + [(\zeta - 1)\lambda_f + (\zeta - 3)\mu_f]u'_\theta(\theta) + c_r\mu_f u''_r(\theta) = 0 \quad (\text{G.51})$$

$$(\zeta^2 - 1)\mu_f u_\theta(\theta) + c_r [(\zeta + 1)\lambda_f + (\zeta + 3)\mu_f]u'_r(\theta) + (\lambda_f + 2\mu_f)u''_\theta(\theta) = 0 \quad (\text{G.52})$$

Ces deux équations sont indépendantes de r . En les combinant, on obtient par exemple les deux équations différentielles suivantes, quasiment identiques, indépendantes des coefficients de Lamé :

$$(\zeta^2 - 1)^2 u_r(\theta) + 2(\zeta^2 + 1)u''_r(\theta) + u''''_r(\theta) = 0 \quad (\text{G.53})$$

$$(\zeta^2 - 1)^2 u_\theta(\theta) + 2(\zeta^2 + 1)u''_\theta(\theta) + u''''_\theta(\theta) = 0, \quad (\text{G.54})$$

dont les solutions satisfaisant les conditions aux limites $u_r(\theta = 0) = 0$ et $u_\theta(\theta = 0) = 0$ sont, dans le cas $\zeta \neq 1$:

$$u_r = c_1 \sin(\theta) \sin(\zeta\theta) + c_2 \sin(\theta) \cos(\zeta\theta) + c_3 \cos(\theta) \sin(\zeta\theta) \quad (\text{G.55})$$

$$u_\theta = c_4 \sin(\theta) \sin(\zeta\theta) + c_5 \sin(\theta) \cos(\zeta\theta) + c_6 \cos(\theta) \sin(\zeta\theta), \quad (\text{G.56})$$

où les c_1 à c_6 sont des constantes d'intégrations. En injectant ces solutions dans les bilans de forces, nous obtenons quatre équations liant les c_i , faisant intervenir les coefficients de Lamé. De plus, comme le facteur multiplicatif de déplacement est déjà pris en compte par le rapport c_r/c_θ , nous pouvons arbitrairement imposer l'un des coefficients, par exemple égal à 1. En outre, les conditions aux limites $\sigma_{\theta\theta}(\theta = \alpha) = 0$ et $\sigma_{r\theta}(\theta = \alpha) = 0$, permettent d'obtenir deux autres équations liant les constantes c_i . Nous obtenons ainsi l'équation transcendante :

$$\sin^2(\zeta\alpha) = \frac{(\lambda_f + 2\mu_f)^2 - \zeta^2(\lambda_f + \mu_f)^2 \sin^2(\alpha)}{(\lambda_f + \mu_f)(\lambda_f + 3\mu_f)} \quad (\text{G.57})$$

Cette équation transcendante est strictement équivalente à l'équation donnée par Leguillon [58]. Une fois exprimée en module d'Young et de Poisson, elle devient indépendante du module de Young et ne dépend que du coefficient de Poisson :

$$\sin^2(\zeta\alpha) = \frac{-4(\nu_f - 1)^2 + \zeta^2 \sin^2(\alpha)}{4\nu_f - 3} \quad (\text{G.58})$$

Posons le coefficient d regroupant toute la dépendance explicite par rapport à l'angle α :⁵

$$d = \frac{(\lambda_f + 2\mu_f) \cos(\alpha) \cos(\zeta\alpha) + [\zeta(\lambda_f + \mu_f) - \mu_f] \sin(\alpha) \sin(\zeta\alpha)}{(\lambda_f + 3\mu_f) \{[(1 + \zeta)\lambda_f + (2 + \zeta)\mu_f] \cos(\zeta\alpha) \sin(\alpha) + \mu_f \cos(\alpha) \sin(\zeta\alpha)\}} \quad (\text{G.59})$$

Compte tenu des conditions aux limites, et étant donné que $c_r = c_\theta$ que nous notons k et qui est appelé « facteur généralisé d'intensité des contraintes », les solutions générales des

⁵Attention, une dépendance implicite à α existe par le terme ζ , via l'équation transcendante.

déplacements s'écrivent :

$$U_r(r, \theta) = kr^\zeta \left\{ (\lambda_f + 3\mu_f) d \cos(\theta) \sin(\zeta\theta) + \zeta(\lambda_f + \mu_f) d \cos(\zeta\theta) \sin(\theta) - \frac{(\zeta - 1)\lambda_f + (\zeta - 3)\mu_f}{\lambda_f + 3\mu_f} \sin(\theta) \sin(\zeta\theta) \right\} \quad (\text{G.60})$$

$$U_\theta(r, \theta) = kr^\zeta \left\{ \cos(\theta) \sin(\zeta\theta) - [(1 + \zeta)\lambda_f + (3 + \zeta)\mu_f] d \sin(\zeta\theta) \sin(\theta) - \frac{\zeta(\lambda_f + \mu_f)}{\lambda_f + 3\mu_f} \sin(\theta) \cos(\zeta\theta) \right\} \quad (\text{G.61})$$

De ces déplacements se déduisent les déformations ε_{rr} , $\varepsilon_{r\theta}$ et $\varepsilon_{\theta\theta}$ et les contraintes σ_{rr} , $\sigma_{r\theta}$ et $\sigma_{\theta\theta}$ par les équations G.16 à G.19 et par l'équation 6.2.

G.5 Solution globale

La solution globale satisfaisant les conditions énoncées en G.1 est la somme des solutions générales dénommées par les modes ζ_i (Éqs. G.60 et G.61), auxquelles il faut ajouter la solution particulière d'ordre 1 (Éqs. G.40 et G.41), que nous pouvons écrire sous la forme :

$$\underline{U}(r, \theta) = \varepsilon_{int} r \underline{u}_1(\theta) + \sum_i k_i r^{\zeta_i} \underline{u}_i(\theta), \quad (\text{G.62})$$

où les vecteurs propres $\underline{u}_1(\theta) = (u_{r,1}(\theta), u_{\theta,1}(\theta))$ et $\underline{u}_i(\theta) = (u_{r,i}(\theta), u_{\theta,i}(\theta))$ ne dépendent pas du chargement ε_{int} mais seulement de θ , de la géométrie locale (c'est-à-dire de l'ouverture α) et des propriétés du matériau (par l'intermédiaire du coefficient de Poisson ν_f). La solution globale est donc entièrement déterminée, aux facteurs k_i près. Ces facteurs k_i sont, quant à eux, dépendants de la géométrie complète et du chargement ε_{int} de la structure. La déformation imposée ε_{int} intervient donc à la fois dans la solution particulière et dans les solutions générales à travers les facteurs k_i . Sanchez-Palenzia propose une méthode de détermination des facteurs d'intensités généralisés k_i par une fonction test intégrée sur un contour Γ [58]. La fonction test est la forme bilinéaire anti-symétrique :

$$\Psi(\underline{U}, \underline{V}) = \frac{1}{2} \int_{\Gamma} [\sigma(\underline{U}) \underline{nV} - \sigma(\underline{V}) \underline{nU}] dS, \quad (\text{G.63})$$

où \underline{n} est la normale au contour Γ orientée vers l'extérieur et $\sigma(\underline{U})$ est l'opérateur des contraintes appliqué au tenseur \underline{U} . Sanchez-Palenzia [58] prouve que le facteur d'intensité généralisé vaut alors :

$$k_i = \frac{\Psi[\underline{U}(r, \theta), r^{-\zeta_i} \underline{u}_i^-(\theta)]}{\Psi[r^{\zeta_i} \underline{u}_i(\theta), r^{-\zeta_i} \underline{u}_i^-(\theta)]}, \quad (\text{G.64})$$

où $r^{-\zeta_i} \underline{u}_i^-(\theta)$ est le mode associé à $-\zeta_i$ et où $\underline{U}(r, \theta)$ est la solution globale du déplacement qui peut par exemple être donnée par un code éléments finis. La solution ne dépend théoriquement

pas du contour Γ choisi, mais en pratique, des précautions doivent être prises [58]. En effet, le contour doit être relativement loin du point triple (pour que le calcul d'éléments finis soit valable), mais pas trop pour que les solutions singulières fassent encore sentir leurs effets. Le contour Γ choisi pour calculer le facteur d'intensité sera alors à quelques éléments du point triple, typiquement quatre ou cinq.

G.6 Énergie élastique

Les opérateurs des Éqs. (G.16) à (G.18) et de l'Éq. (G.12) étant linéaires, et compte tenu du développement des déplacements (Éq. G.62), nous pouvons écrire les déformations et contraintes sous la forme d'une somme :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \sum_i \underline{\underline{\varepsilon}}_i \quad (\text{G.65})$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \sum_i \underline{\underline{\sigma}}_i \quad (\text{G.66})$$

La densité d'énergie élastique ω s'écrit alors :

$$\omega = \frac{1}{2} \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \underline{\underline{\sigma}}_i \underline{\underline{\varepsilon}}_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \begin{bmatrix} \sigma_{rr,i} & \sigma_{\theta r,i} \\ \sigma_{r\theta,i} & \sigma_{\theta\theta,i} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{rr,i} & \varepsilon_{\theta r,i} \\ \varepsilon_{r\theta,i} & \varepsilon_{\theta\theta,i} \end{bmatrix} = \sum_{i,j} \omega_{i,j}, \quad (\text{G.67})$$

où les composantes $\omega_{i,j}$ de la densité d'énergie prennent la forme :⁶

$$\omega_{i,j} = \frac{1}{2} (\sigma_{rr,i} \varepsilon_{rr,i} + 2\sigma_{r\theta,i} \varepsilon_{r\theta,i} + \sigma_{\theta\theta,i} \varepsilon_{\theta\theta,i}) \quad (\text{G.68})$$

La densité d'énergie élastique peut donc se mettre sous la forme :⁷

$$\omega = \sum_{i,j} k_i k_j r^{\zeta_i + \zeta_j - 2} F_{i,j}(\theta, \alpha) \quad (\text{G.69})$$

où $F_{i,j}$ est une fonction de l'ouverture α et de l'angle θ déterminée par les déplacements solutions (Éq. G.62), dépendant également des constantes matériaux.

En intégrant cette densité énergie ω dans le secteur angulaire entre $\theta = 0$ et $\theta = \alpha$ et entre $r = 0$ et $r = R$ (où R est fini), on obtient une énergie élastique totale du secteur angulaire proportionnelle à $R^{\zeta_i + \zeta_j}$:

$$E_{el} = \int_0^\alpha \int_0^R \omega r dr d\theta \propto R^{\zeta_i + \zeta_j} \quad (\text{G.70})$$

En conclusion, il est donc possible de déterminer, au voisinage du point triple, une densité d'énergie élastique ω (Éq. 1.4) et une énergie élastique totale comprise dans un secteur angulaire fini (θ entre 0 et α et r entre 0 et R fini) E_{el} (Éq. G.70). La densité d'énergie élastique ω tend vers l'infini en présence de modes singuliers, en s'approchant du point triple ($r \rightarrow 0$). Néanmoins, l'énergie élastique totale E_{el} comprise dans un secteur angulaire proche de la ligne triple (quand $R \rightarrow 0$) reste finie.

⁶Par la définition des déformations sous forme d'un tenseur symétrique, il vient : $\varepsilon_{r\theta,j} = \varepsilon_{\theta r,j}$ et $\sigma_{r\theta,j} = \sigma_{\theta r,j}$.

⁷Dans cette somme, le mode particulier d'ordre 1 est confondu aux autres modes : $\zeta_1 = 1$ et $k_1 = \varepsilon_{int}$.

Annexe H

Calcul de la contribution élastique du potentiel proche de la ligne triple

Il s'agit dans cette annexe de calculer la contribution élastique du potentiel sur la ligne triple, connaissant le champ de contraintes (Annexe G). La déformation ε_{int} est imposée sur une des faces et la surface est libre sur l'autre face. La géométrie et les hypothèses sont les mêmes que celles de l'Annexe G. On montre que l'on peut, malgré la singularité sur la ligne triple chargée mécaniquement, définir une contribution élastique du potentiel discrétisé qui conserve une valeur finie.¹

H.1 Géométrie et hypothèses du système étudié

La géométrie et les hypothèses sont les mêmes que celles de l'Annexe G. De plus, le point de départ est la forme de la densité d'énergie élastique, conclusion de l'Annexe G :

$$\omega = \sum_{i,j} k_i k_j r^{\zeta_i + \zeta_j - 2} F_{i,j}(\theta, \alpha) \quad (\text{H.1})$$

où r est la distance au point triple, les k_i sont appelés « facteurs d'intensités généralisés » associés au mode ζ_i et où les $F_{i,j}$ sont des fonctions de l'ouverture α , de l'angle polaire θ et également des constantes matériaux. À l'Annexe G, nous avons vu que quel que soit i :

$$\frac{1}{2} < \zeta_i \quad (\text{H.2})$$

De plus, nous remarquons que la densité d'énergie élastique des termes (i, j) tels que $\zeta_i + \zeta_j > 2$ devient nulle en se rapprochant du point triple ($r \rightarrow 0$). Nous ne nous intéressons donc qu'aux modes tels que :

$$\zeta_i + \zeta_j \leq 2 \quad (\text{H.3})$$

¹Les calculs de cette annexe ont, en grande partie, été réalisés par François de Crécy.

H.2 Énergie élastique totale au voisinage de l'angle

L'énergie élastique totale E_{el} dans le voisinage de l'angle triple est définie sur le secteur angulaire de rayon R centré sur le point anguleux (surface grisée de la Fig. H.1) :

$$E_{el} = \int_0^\alpha \int_0^R \omega r dr d\theta = \sum_{i,j} k_i k_j \left[\int_0^\alpha F_{i,j}(\theta, \alpha) d\theta \right] \left[\int_0^R r^{\zeta_i + \zeta_j - 1} dr \right] \quad (H.4)$$

Soit :

$$E_{el}(\Xi_{i,j}, R, k_i, \zeta_i) = \sum_{i,j} E_{el,ij}(\Xi_{i,j}, R, k_i, \zeta_i), \quad (H.5)$$

où :

$$E_{el,ij}(\Xi_{i,j}, R, k_i, \zeta_i) = \Xi_{i,j}(\alpha) \cdot k_i(\alpha) \cdot k_j(\alpha) \cdot \frac{R^{\zeta_i(\alpha) + \zeta_j(\alpha)}}{\zeta_i(\alpha) + \zeta_j(\alpha)}, \quad (H.6)$$

et où $\Xi_{i,j}(\alpha)$ est une fonction indépendante de r et θ , et est définie par :

$$\Xi_{i,j} = \int_0^\alpha F_{i,j}(\theta, \alpha) d\theta \quad (H.7)$$

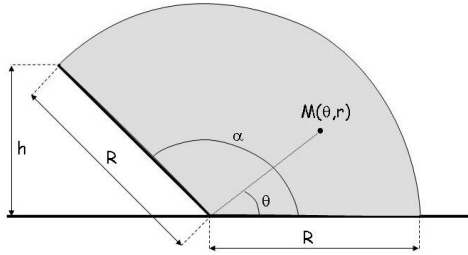


FIG. H.1 – Schéma de la géométrie proche du point triple.

H.3 Contribution élastique du potentiel sur le point triple

Le potentiel élastique sur le point anguleux est défini par (Annexe A) :

$$\mu_{el,0} = \lim_{\delta N \rightarrow 0} \frac{\delta E_{el}}{\delta N}, \quad (H.8)$$

où l'accroissement de la quantité de matière δN est compté en déplaçant le point anguleux sur le substrat à h constant et l'accroissement d'énergie se déduit de la nouvelle énergie des secteurs angulaires grisé et hachuré (Fig. H.2). Il faut donc considérer R comme une fonction de α . La manière proposée pour calculer ce potentiel est de calculer indépendamment la variation d'énergie δE_{el} et la variation de quantité de matière δN en fonction de la variation de α , puis de calculer le potentiel comme suit :

$$\mu_{el,0} = \lim_{\delta \alpha \rightarrow 0} \left(\frac{\delta E_{el}(\delta \alpha)}{\delta N(\delta \alpha)} \right) \quad (H.9)$$

H.3.1 Calcul de la variation de l'énergie élastique

La manière proposée pour calculer la variation d'énergie élastique δE_{el} est de dériver l'Éq. (H.6) à h constant, où l'énergie d'excès est comptabilisée dans les aires grisée et hachurée (Fig. H.2) :

$$\begin{aligned} dE_{el,ij} = & \frac{\partial E_{el,ij}}{\partial \Xi_{i,j}} \frac{\partial \Xi_{i,j}}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial E_{el,ij}}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial E_{el,ij}}{\partial k_i} \frac{\partial k_i}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial E_{el,ij}}{\partial k_j} \frac{\partial k_j}{\partial \alpha} d\alpha \\ & + \frac{\partial E_{el,ij}}{\partial \zeta_i} \frac{\partial \zeta_i}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial E_{el,ij}}{\partial \zeta_j} \frac{\partial \zeta_j}{\partial \alpha} d\alpha - \int_{hachurée} \omega(r, \theta, \alpha + d\alpha) dA, \end{aligned} \quad (H.10)$$

où l'intégrale intervenant au second membre est calculée sur l'aire hachurée (Fig. H.2).

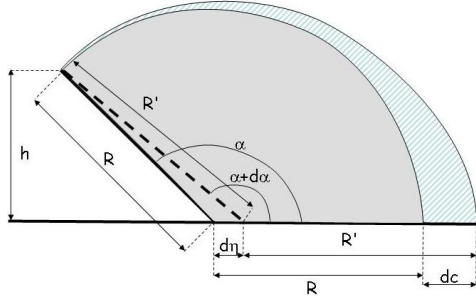


FIG. H.2 – Schéma de la géométrie proche du point triple après un déplacement $d\eta$ du point triple.

Deux approximations sont faites pour calculer l'intégrale dans l'Éq. (H.10). La première, valable au premier ordre, est de considérer que l'aire hachurée peut être décrite comme la différence entre le cercle grisé et un secteur angulaire de spirale arithmétique (dont le rayon varie et est proportionnel à l'angle θ). La seconde, valable au second ordre, est de considérer que la densité d'énergie élastique ω contenue dans la surface hachurée, étant loin du point triple, n'est pas altérée par l'ajout de la quantité de matière proche du point triple, ce qui revient à écrire que $\omega(r, \theta, \alpha + d\alpha) = \omega(r, \theta, \alpha)$. Nous pouvons alors écrire :

$$\int_{hachurée} \omega(r, \theta, \alpha + d\alpha) dA \approx \int_0^\alpha \int_R^{R + \frac{\alpha - \theta}{\alpha} dc} \omega(r, \theta, \alpha) \cdot r \cdot dr \cdot d\theta \quad (H.11)$$

Après quelques développements de calcul et en remarquant que :

$$dc = d\eta + \frac{\partial R}{\partial \alpha} d\alpha = R \frac{1 - \cos \alpha}{\sin \alpha} d\alpha, \quad (H.12)$$

nous pouvons écrire :

$$\int_{hachurée} \omega(r, \theta, \alpha + d\alpha) dA \approx k_i k_j R^{\zeta_i + \zeta_j} \frac{1 - \cos \alpha}{\sin \alpha} (\Xi_{ij} - f_{ij}) d\alpha, \quad (H.13)$$

où la fonction $f_{ij}(\alpha)$ a été définie comme suit :

$$f_{ij}(\alpha) = \frac{1}{\alpha^2} \int_0^\alpha F_{ij}(\theta, \alpha) \theta d\theta \quad (H.14)$$

Compte tenu de cette valeur approchée de l'intégrale sur l'aire hachurée, la variation d'énergie élastique peut s'écrire :²

$$dE_{el} = \sum_{ij} \left(E_{el,ij} \left\{ \frac{1}{k_i} \frac{\partial k_i}{\partial \alpha} + \frac{1}{k_j} \frac{\partial k_j}{\partial \alpha} + \left[\ln(R) - \frac{1}{\zeta_i + \zeta_j} \right] \left(\frac{\partial \zeta_i}{\partial \alpha} + \frac{\partial \zeta_j}{\partial \alpha} \right) + \frac{1}{\Xi_{ij}} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\zeta_i + \zeta_j}{\tan \alpha} - (\zeta_i + \zeta_j) \left(1 - \frac{\alpha f_{ij}}{\Xi_{ij}} \right) \frac{1 - \cos \alpha}{\sin \alpha} \right\} \cdot d\alpha \right) \quad (H.15)$$

H.3.2 Calcul de la variation du nombre d'atomes

Pour calculer la variation du nombre d'atomes dN , nous faisons l'approximation selon laquelle la variation du nombre d'atomes induit par la variation de la déformation hors de la surface rajoutée est négligeable. Nous nous permettons donc de ne comptabiliser que les atomes sur la surface rajoutée (notée « surf. raj. ») :

$$dN = \int_{surf. \text{ raj.}} \frac{dS}{\Omega} = \int_{surf. \text{ raj.}} \frac{dS}{\Omega^0 (1 + \text{Tr} [\underline{\underline{\varepsilon}}])} \quad (H.16)$$

En explicitant les déformations, la trace des déformations s'écrit :

$$\text{Tr} [\underline{\underline{\varepsilon}}] = \sum_i r^{\zeta_i - 1} \mathcal{H}_i(\theta, \alpha), \quad (H.17)$$

où :

$$\mathcal{H}_i(\theta, \alpha) = k_i \left[(1 + \zeta_i) u_{r,i}(\theta) + \frac{\partial u_{\theta,i}}{\partial \theta} \right] \quad (H.18)$$

La seconde approximation faite pour calculer dN est de considérer que l'état de déformations de la surface rajoutée $\varepsilon(r, \theta, \alpha)$ est égal à l'état de déformations de la surface sous-jacente : $\varepsilon(r, \alpha, \alpha)$. Ceci revient à supposer que $\mathcal{H}_i(\theta, \alpha) = \mathcal{H}_i(\alpha, \alpha)$ dans la surface rajoutée. Cette approximation est similaire à l'approximation dite d'homoépitaxie faite pour calculer le potentiel hors du point triple (Annexe A).³ Ainsi :

$$dN = \frac{1}{\Omega^0} \int_{surf. \text{ raj.}} \frac{dS}{1 + \sum_i r^{\zeta_i - 1} \mathcal{H}_i(\alpha, \alpha)} = \frac{1}{\Omega^0} \int_0^R \frac{(1 - \frac{r}{R}) dr \sin \alpha d\eta}{1 + \sum_i r^{\zeta_i - 1} \mathcal{H}_i(\alpha, \alpha)} \quad (H.19)$$

Soit :

$$dN = \frac{dV}{\Omega^0} \mathcal{H}(R, \alpha) \quad (H.20)$$

où $dV = (d\eta)/2 = (R^2/2)d\alpha$ est l'aire de la surface rajoutée et où nous posons :

$$\mathcal{H}(R, \alpha) = \int_0^R \frac{2 \left(\frac{R-r}{R^2} \right) dr}{1 + \sum_i r^{\zeta_i - 1} \mathcal{H}_i(\alpha, \alpha)} \quad (H.21)$$

En définissant le volume atomique déformé au point triple Ω_0 par : $dV = \Omega_0 dN$, nous nous apercevons que celui-ci vaut :

$$\Omega_0(R, \alpha) = \Omega^0 \frac{1}{\mathcal{H}(R, \alpha)} \quad (H.22)$$

²Les fonctions Ξ_{ij} ne sont nulles que pour $\alpha = 0$ ou quand l'un des deux modes i ou j n'est pas sélectionné, auquel cas il ne rentre pas dans le développement du déplacement.

³Nous rappelons que l'hypothèse d'homoépitaxie est l'hypothèse selon laquelle un incrément de matière prend l'état de déformations de la matière sous-jacente.

Nous pouvons vérifier qu'à déformations nulles, les fonctions $\mathcal{H}_i(\theta, \alpha)$ sont nulles, et par suite, $\mathcal{H}(R, \alpha)$ est indépendant de R et vaut 1 (par l'Éq. H.21). En conséquence, nous retrouvons bien un volume atomique au point triple Ω_0 égal au volume atomique de référence (état non contraint) Ω^0 (par l'Éq. H.22). Remarquons également que Ω_0 diverge près du point triple en présence de modes singuliers, mais cette constatation ne nous empêche pas de définir un potentiel au point triple comme nous allons le voir à la section suivante.

H.3.3 Expression de la contribution élastique du potentiel au point triple

En utilisant les équations (H.15) et (H.20), l'expression du potentiel (Éq. H.9) devient :

$$\begin{aligned} \mu_{el,0} = \frac{2\Omega_0(R, \alpha)}{R^2} \sum_{ij} \left(E_{el,ij} \left\{ \frac{1}{k_i} \frac{\partial k_i}{\partial \alpha} + \frac{1}{k_j} \frac{\partial k_j}{\partial \alpha} + \left[\ln(R) - \frac{1}{\zeta_i + \zeta_j} \right] \left(\frac{\partial \zeta_i}{\partial \alpha} + \frac{\partial \zeta_j}{\partial \alpha} \right) + \frac{1}{\Xi_{ij}} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\zeta_i + \zeta_j}{\tan \alpha} - (\zeta_i + \zeta_j) \left(1 - \frac{\alpha f_{ij}}{\Xi_{ij}} \right) \frac{1 - \cos \alpha}{\sin \alpha} \right\} \right) \end{aligned} \quad (\text{H.23})$$

Nous retiendrons que l'Éq. (H.23) nous permet de calculer analytiquement la contribution élastique du potentiel au point triple. Néanmoins, les variations de k et ζ intervenant dans cette expression ne sont pas aisées à obtenir (Annexe G). Elles sont coûteuses en temps de calcul.

H.4 Équilibre au point triple

Nous allons déterminer les conditions d'équilibre sur la ligne triple en prenant en compte non seulement la contribution capillaire mais également la contribution élastique dans le calcul du potentiel.

D'après l'Éq. (H.23), la dépendance en R de la contribution élastique du potentiel au point triple $\mu_{el,0}$ est de la forme :

$$\mu_{el,0} \propto \Omega_0(R, \alpha) [C_{te1} \ln(R) + C_{te2}] \sum_{ij} R^{\zeta_i + \zeta_j - 2}, \quad (\text{H.24})$$

où C_{te1} et C_{te2} sont indépendants de R . En faisant l'hypothèse que la forme de la densité d'énergie élastique reste valable jusqu'au troisième point M_2 du maillage, et en imaginant un maillage de telle sorte que le deuxième point M_1 soit aligné avec les points M_0 et M_2 (où M_0 est le point triple), nous pouvons évaluer la contribution élastique $\mu_{el,1}$ au point M_1 . Pour cela, nous imaginons de la même manière que pour calculer le potentiel hors du point triple (Annexe A) un déplacement infinitésimal du point M_1 perpendiculairement à la droite (M_0, M_2) . Nous nous plaçons également dans l'hypothèse d'homoépitaxie. Dans ces conditions, $\mu_{el,1}$ a la même dépendance que $\mu_{el,0}$ en R .

La condition d'équilibre sur le point triple est donnée par un flux nul entre le point triple M_0 et le point M_1 adjacent, soit un gradient surfacique nul. À l'équilibre, les potentiels de ces deux points sont donc égaux :

$$\mu_{cap,0} + \mu_{el,0} = \mu_{cap,1} + \mu_{el,1} \quad (\text{H.25})$$

Or, d'après les annexes A et B, les contributions capillaires sont proportionnelles à $\Omega_0(R, \alpha)R^{-1}$. Comme $\zeta_i > 1/2$ (quel que soit i), alors $\zeta_i + \zeta_j - 2 > -1$ (quels que soient i et j), les termes élastiques deviennent donc négligeables par rapport aux termes capillaires quand R tend vers 0. L'angle d'équilibre tend donc vers l'angle de Young défini pour la capillarité seule. Cette conclusion est identique à celle de Srolovitz [59]. Il faut toutefois relativiser cette affirmation par le fait que les énergies de surface et d'interface du film contraint (intervenant dans l'expression de l'angle de Young) dépendent de la déformation et donc de la contrainte par l'intermédiaire d'une relation du type (§ 1.3.3) :

$$\gamma^\varepsilon = \gamma^{\varepsilon=0} + \underline{\underline{\sigma_s^{\varepsilon=0}}} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} + \frac{1}{2} \underline{\underline{\varepsilon}} \cdot \underline{\underline{C_s}} \underline{\underline{\varepsilon}}, \quad (\text{H.26})$$

où $\underline{\underline{\sigma_s^0}}$ et $\underline{\underline{C_s}}$ sont respectivement les contraintes de surface à déformations nulles et les rigidités de surface. De plus, la contribution capillaire est fonction du volume atomique qui dépend de la déformation (Annexe A).

Ajoutons un dernier commentaire sur la troisième direction non simulée. Ces calculs aux annexes G et H ont été faits sous l'hypothèse de déformations planes (variation nulle des déplacements par rapport à la troisième direction z et déplacements nuls selon z , Éqs. G.8, G.9 et G.10), ce qui n'est pas le cas expérimental d'un sSOI où la déformation selon z à l'interface entre le film et le substrat est égale à la déformation imposée par le substrat ε_{int} . Par simulation, nous avons vérifié que ces deux configurations (déformations planes et $\varepsilon_z = \varepsilon_{int}$ à l'interface) donnent des résultats très fortement identiques.

Symboles utilisés

Symboles	Signification	Unité
λ	Longueur d'onde	m
λ_m	Longueur d'onde de croissance maximale (sur un film) (calculée par la théorie SPT)	m
λ_c	Longueur d'onde de croissance nulle (sur un film) (calculée par la théorie SPT)	m
λ_{nw}	Longueur d'onde naturelle (films infinis contraints)	m
λ_{sd}	Longueur d'onde pendant démouillage (films contraints)	m
λ_{pert}	Longueur d'onde imposée de la perturbation (films contraints)	m
$\lambda_{m,inf}$	Longueur d'onde de croissance maximale (sur un fil infini)	m
$\lambda_{m,semi-inf}$	Longueur d'onde de croissance maximale (sur un fil semi-infini)	m
ν	Taux de croissance	s ⁻¹
ν_{nw}	Taux de croissance de la longueur d'onde naturelle	s ⁻¹
ν_m	Taux de croissance maximale (calculé par la théorie SPT)	s ⁻¹
μ	Potentiel de diffusion de surface	J·at. ⁻¹
μ_i	Potentiel de diffusion de surface au point M_i	J·at. ⁻¹
μ_0	Potentiel de diffusion de surface au point M_0	J·at. ⁻¹
μ_{cap}	Contribution capillaire du potentiel de diffusion de surface	J·at. ⁻¹
$\mu_{él}$	Contribution élastique du potentiel de diffusion de surface	J·at. ⁻¹
μ_{tot}	Potentiel total de diffusion de surface (somme des contributions capillaire et élastique)	J·at. ⁻¹
$\mu_{tot,stab}$	Potentiel total après stabilisation sur un état stable	J·at. ⁻¹
μ_{sommet}	Potentiel de diffusion de surface au sommet de la perturbation	J·at. ⁻¹
μ_{creux}	Potentiel de diffusion de surface au creux de la perturbation	J·at. ⁻¹

Symboles utilisés

Symboles	Signification	Unité
γ	Énergie de surface	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ^0	Énergie de surface de référence	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ^ε	Énergie de surface à déformation ε	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
$\gamma^{\varepsilon=0}$	Énergie de surface à déformation nulle	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_i	Énergie de surface du film du segment $[M_i, M_{i+1}]$	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_0	Énergie de surface du film du segment $[M_0, M_1]$	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_{film}	Énergie de surface du film	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_{sub}	Énergie de surface du substrat	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
$\gamma_{sub/film}$	Énergie de l'interface film/substrat	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_{gb}	Énergie du joint de grains	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ'	Dérivée de l'énergie de surface (par rapport à l'orientation cristalline)	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_{100}	Énergie de surface des plans $\{100\}$	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_{110}	Énergie de surface des plans $\{110\}$	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_{111}	Énergie de surface des plans $\{111\}$	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_{311}	Énergie de surface des plans $\{311\}$	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
γ_{c1} à γ_{c7}	Constantes d'énergies de surfaces	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
Σ	Fonction $\gamma + \gamma''$	$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
ξ	Facteur d'anisotropie	sans unité
α	Angle de contact au point triple	radian
α_y	Angle de contact au point triple à l'équilibre	radian
θ	Azimut	radian
θ_{i-1}	Angle formé entre $[M_{i-1}, M_i]$ et $[M_{i-1}, M_{i+1}]$	radian
θ_i	Angle formé entre $[M_i, M_{i+1}]$ et $[M_{i-1}, M_{i+1}]$	radian
θ^0	Angle de désorientation du γ -plot	radian
θ_{gb}	Angle de désorientation du joint de grains	radian
ϕ	Angle diédral pendant « grooving »	radian
\underline{U}	Tenseur des déplacements	m
\underline{u}_i	Tenseur de la partie azimutale du développement des déplacements	sans unité
\underline{f}_i	Tenseur de la partie radiale du développement des déplacements	m
ζ_i	Exposant de singularité du mode i du développement des déplacements	sans unité
k_i	Facteur d'intensité généralisé du mode i du développement des déformations	$\text{m}^{1-\zeta_i}$
$\underline{\underline{\varepsilon}}$	Tenseur des déformations	sans unité
ε_{int}	Déformation imposée à l'interface film/substrat (scalaire)	sans unité
$\underline{\underline{\sigma}}$	Tenseur des contraintes	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$

Symboles	Signification	Unité
$\underline{\underline{\sigma_v}}$	Tenseur des contraintes de volume	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
$\underline{\underline{\sigma_s}}$	Tenseur des contraintes de surface	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
$\underline{\underline{\sigma_s^{\varepsilon=0}}}$	Tenseur des contraintes de surface à déformation nulle	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
$\underline{\underline{C}}$	Tenseur des rigidités	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
$\underline{\underline{C_v}}$	Tenseur des rigidités de volume	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
$\underline{\underline{C_s}}$	Tenseur des rigidités de surface	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
ω	Densité d'énergie élastique	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$
ω_i	Densité d'énergie élastique au point M_i	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$
Ω	Volume atomique	$\text{m}^3\cdot\text{at.}^{-1}$
Ω^0	Volume atomique de référence (non contraint)	$\text{m}^3\cdot\text{at.}^{-1}$
Ω_i	Volume atomique au point M_i	$\text{m}^3\cdot\text{at.}^{-1}$
Ω_0	Volume atomique au point M_0	$\text{m}^3\cdot\text{at.}^{-1}$
Y_f	Coefficient de Young du film	Pa
Y_s	Coefficient de Young du substrat	Pa
ν_f	Coefficient de Poisson du film	sans unité
ν_s	Coefficient de Poisson du substrat	sans unité
λ_f et μ_f	Coefficient de Lamé du film	Pa
ρ	Rigidité relative du film par rapport au substrat	sans unité
ρ_c	Rigidité relative critique du film par rapport au substrat	sans unité
\mathcal{G}	Énergie libre de Gibbs	J
w	Somme des travaux	J
$E_{tot,stab}$	Énergie d'un atome d'un film contraint à l'équilibre (Chap. 5)	$\text{eV}\cdot\text{at.}^{-1}$
E_{tot}	Énergie totale (surface + interface) du système de grains (Chap. 9)	J
$E_{él}$	Énergie élastique au voisinage du point triple	J
k_B	Constante de Boltzmann	$\text{eV}\cdot\text{K}^{-1}$
T	Température	K
T_f	Température de fusion	K
N	Nombre d'atomes	at.
S	Surface	m^2
V	Volume	m^3
\vec{J}	Flux surfacique	$\text{at.}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
\vec{J}_i	Flux surfacique de M_i vers M_{i+1}	$\text{at.}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\vec{\nabla}_s$	Opérateur de gradient surfacique	m^{-1}
D_s	Coefficient de diffusion de surface	$\text{at.}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
n_s	Nombre d'atomes de surface par unité de surface	$\text{at.}\cdot\text{m}^{-2}$

Symboles utilisés

Symboles	Signification	Unité
δN_i	Incrément du nombre d'atomes associé au point M_i	at.
M_i	Point de la surface discrétisée	sans unité
x_i	Abscisse du point M_i	m
y_i	Ordonnée du point M_i	m
z_i	Cote du point M_i	m
w_i	Largeur du nanofil	m
r_i	Coordonnée radiale du point M_i	m
$b_{g,i}$	Distance du point M_{i-1} à la médiatrice de $[M_{i-1}, M_{i+1}]$	m
$b_{c,i}$	Distance du point M_i à la médiatrice de $[M_{i-1}, M_{i+1}]$	m
$b_{d,i}$	Distance du point M_{i+1} à la médiatrice de $[M_{i-1}, M_{i+1}]$	m
b_i	Distance entre M_{i-1} et M_{i+1}	m
x_0	Longueur de rétraction du film (abscisse du point triple)	m
z_{min}	Épaisseur minimale du film	m
z_{max}	Épaisseur maximale du film	m
x_{zmin}	Abscisse du point d'épaisseur minimale du film	m
r_0	Rayon initial du fil	m
r_{film}	Rayon final du fil	m
r_{cou}	Rayon de l'étranglement du fil	m
r_{LT}	Rayon du fil au niveau du point triple	m
r_c	Rayon de la cavité (sphère ou cylindre) ou du fil formé	m
d_c	Profondeur de la cavité formée (sphère ou cylindre)	m
$d_{c,min}$	Profondeur minimale de la cavité formée (sphère ou cylindre)	m
r_f	Rayon du fil formé	m
$r_{f,min}$	Rayon minimal du fil formé	m
$r_{f,max}$	Rayon maximal du fil formé	m
$S_{f,min}$	Section minimale du fil formé	m ²
$S_{f,max}$	Section maximale du fil formé	m ²
$\delta\eta_i$	Déplacement infinitésimal imaginaire du point M_i	m
$\delta\eta_0$	Déplacement infinitésimal imaginaire du point M_0	m
ℓ_i	Longueur du segment $[M_i, M_{i+1}]$	m
ℓ_{film}	Longueur totale de la surface libre du film	m
s	Abscisse curviligne	m
κ	Courbure	m ⁻¹
\vec{n}	Normale sortante à la surface	sans unité

Symboles	Signification	Unité
Γ	Contour	sans unité
H	Épaisseur initiale du film avant démouillage	m
L	Demi-longueur initiale du film (Chap. 3) ou largeur de la tranchée (Chap. 7)	m
F	Facteur de forme	sans unité
$F_c, F_{r,0}, F_{r,1}, F_{c,1}$ et $F_{c,2}$	Facteurs de formes critiques	sans unité
h_0	Épaisseur initiale du film infini	m
h	Épaisseur du film infini	m
h_r	Épaisseur résiduelle du film	m
a	Amplitude de la perturbation	m
a_0	Amplitude initiale de la perturbation	m
D	Distance entre les tranchées	m
t	Temps	s
t_c	Temps de rupture du film	s
$t_{f,inf}$	Temps de rupture du fil infini	s
$t_{f,semi-inf}$	Temps de rupture du fil semi-infini	s
B	Coefficient d'adimensionnalisation	$m^4 \cdot s^{-1}$
f_t	Facteur d'ajustement du temps	sans unité
f_s	Facteur d'ajustement du déplacement transverse	sans unité
C_1 à C_4	Constantes empiriques (démouillage de films)	ln(s)
C_5 et C_6	Constantes empiriques (démouillage de films)	sans unité

Bibliographie

- [1] W. W. MULLINS : « Theory of Thermal Grooving », *Journal of Applied Physics*, **28**(3), pp. 333–339 (1957).
- [2] R. J. ASARO et W. A. TILLER : « Interface morphology development during stress corrosion cracking : Part 1, Via surface diffusion », *Metallurgical Transactions*, **3**, pp. 1789–1796 (1972).
- [3] M. A. GRINFELD : « Instability of the separation boundary between a non-hydrostatically stressed elastic body and a melt », *Soviet Physics Doklady*, **31**, pp. 831–834 (1986).
- [4] B. J. SPENCER, P. W. VOORHEES et S. H. DAVIS : « Morphological instability in epitaxially strained dislocation-free solid films : Linear stability theory », *Journal of Applied Physics*, **73**(10), pp. 4955–4970 (1993).
- [5] C. HERRING : « Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena », *Journal of Applied Physics*, **21**(4), pp. 301–303 (1950).
- [6] W. W. MULLINS : « Flattening of a Nearly Plane Solid Surface due to Capillarity », *Journal of Applied Physics*, **30**(1), pp. 77–83 (1959).
- [7] J.-E. VASEK, Z. ZHANG, C.-T. SAILING et M.-G. LAGALLY : « Effects of hydrogen impurities on the diffusion, nucleation, and growth of Si on Si(001) », *Physical Review B*, **51**(23), pp. 17207–17210 (juin 1995).
- [8] R. G. LINGFORD : « The derivation of thermodynamic equation for solid surfaces », *Chemical Reviews*, **78**(2), pp. 81–95 (1978).
- [9] V. COFMAN : « The scientific papers of Williard Gibbs. », *Science*, **66**(1717), pp. 510 (1927).
- [10] E. A. GUGGENHEIM : « The thermodynamics of interfaces in systems of several components », *Transactions of the Faraday Society*, **35**, pp. 397 (1940).
- [11] P. MÜLLER et A. SAÛL : « Elastic effects on surface physics », *Surface Science Reports*, **54**(5–8), pp. 157–258 (août 2004).
- [12] C. HERRING : *Physics of Powder Metallurgy*, McGraw-Hill, New York (1951).
- [13] E. DORNEL, J.-C. BARBÉ, J. EYMERY et F. DE CRÉCY : « Orientation-dependent dewetting of patterned thin Si film on SiO₂ », dans *Material Research Society Symposium Proceeding*, tm. 910 de A04–05, Material Research Society (2006).
- [14] J. C. HEYRAUD, J. J. MÉTOIS et J. M. BERMOND : « The roughening transition of the Si{113} and Si{110} surfaces – an in situ, real time observation », *Surface Science*, **425**, pp. 48–56 (1999).

- [15] C. A. VOLKERT et A. M. MINOR : « Focused ion beam microscopy and micromachining », *Material Research Society Bulletin*, **32**(5), pp. 389–399 (mai 2007).
- [16] H. WONG, P. W. VOORHEES, M. J. MIKSIIS et S. H. DAVIS : « Periodic mass shedding of a retracting solid film step », *Acta Materialia*, **48**(8), pp. 1719–1728 (mai 2000).
- [17] E. DORNEL, J.-C. BARBE, F. DE CRECY, G. LACOLLE et J. EYMERY : « Surface diffusion dewetting of thin solid films : Numerical method and application to Si/SiO₂ », *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **73**(11), pp. 115427 (2006).
- [18] D. J. SROLOVITZ et S. A. SAFRAN : « Capillary instabilities in thin films. II. Kinetics », *Journal of Applied Physics*, **60**(1), pp. 255–260 (1986).
- [19] F. S. FLACK, B. YANG, M. HUANG, M. MARCUS, J. SIMMONS, O. M. CASTELLINI, M. A. ERIKSSON, F. LIU et M. G. LAGALLY : « Pattern formation on silicon-on-insulator », dans *Material Research Society Symposium Proceeding*, tm. 854E de U131/JJ13/KK131, Material Research Society (2005).
- [20] B. YANG, P. ZHANG, D. E. SAVAGE, M. G. LAGALLY, G. H. LU, M. HUANG et F. LIU : « Self-organization of semiconductor nanocrystals by selective surface faceting », *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **72**(23), pp. 235413 (2005).
- [21] N. EUSTATHOPOULOS, M. G. NICHOLAS et B. DREVET : *Wettability at high temperatures*, Pergamon Materials Series (1999), ISBN 0080421466.
- [22] J. C. HEYRAUD et J. J. MÉTOIS : « Equilibrium shape and temperature », *Surface Science*, **128**(2–3), pp. 334–342 (1983).
- [23] Y. N. YANG et E. D. WILLIAMS : « The role of carbon in the faceting of silicon surfaces on the (111) to (001) azimuth », *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **8**(3), pp. – (mai 1990).
- [24] K. WULFF : *Kristallogr. Mineral.*, **34**, pp. 449 (1901).
- [25] S. V. KHARE, D. D. KODAMBAKA, S. ANDERJOHNSON, I. PETROV et J. E. GREENE : « Determining absolute orientation-dependent step energies : a general theory for the Wulff-construction and for anisotropic two-dimensional island shape fluctuations », *Surface Science*, **522**(1–3), pp. 75–83 (jan. 2003).
- [26] Y. ISHIKAWA, Y. IMAI, H. IKEDA et M. TABE : « Pattern-induced alignment of silicon islands on buried oxide layer of silicon-on-insulator structure », *Applied Physics Letters*, **83**(15), pp. 3162–3164 (2003).
- [27] R. NURYADI et Y. ISHIKAWA : « Thermal agglomeration of single-crystalline Si layer on buried SiO₂ in ultrahigh vacuum », *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **20**(1), pp. 167–172 (jan. 2002).
- [28] A. A., J.-M. HARTMANN, P. HOLLIGER, M. N. SÉMÉRIA, P. BESSON et P. GENTILE : « Low thermal budget surface preparation on Si and SiGe », *Applied Surface Science*, **225**, pp. 256–266.
- [29] B.-S. MEYERSON, F.-J. HIMPSEL et K.-J. URAM : « Bistable conditions for low-temperature silicon epitaxy », *Applied Physics Letters*, **57**(10), pp. 1034–1036 (sept. 1990).
- [30] T. MULLER, K. H. HEINIG et B. SCHMIDT : « Template-directed self-assembly of buried nanowires and the pearling instability », *Materials Science and Engineering C*, **19**(1–2), pp. 209–213 (jan. 2002).

-
- [31] M. S. McCALLUM, P. W. VOORHEES, M. J. MIKSIS, S. W. DAVIS et H. WONG : « Capillary instabilities in solid thin films : Lines », *Journal of Applied Physics*, **79**(10), pp. 7604–7611 (1996).
- [32] W. KAN et H. WONG : « Fingering instability of a retracting solid film edge », *Journal of Applied Physics*, **97**(4), pp. 043515 (2005).
- [33] F. LANÇON et J. VILLAIN : *Kinetics of ordering and growth at surfaces*, Plenum Press, New York (1990).
- [34] J. W. CAHN et J. E. TAYLOR : « Overview no. 113 Surface motion by surface diffusion », *Acta Metallurgica et Materialia*, **42**(4), pp. 1045–1063 (avr. 1994).
- [35] W. ZHANG et I. GLADWELL : « Evolution of two-dimensional crystal morphologies by surface diffusion with anisotropic surface free energies », *Computational Materials Science*, **27**(4), pp. 461–470 (juin 2003).
- [36] P. ROURA et J. FORT : « Local thermodynamic derivation of Young’s equation », *Journal of Colloid and Interface Science*, **272**(2), pp. 420–429 (avr. 2004).
- [37] G. B. McFADDEN, S. R. CORIELL et R. F. SEKERKA : « Effect of surface free energy anisotropy on dendrite tip shape », *Acta Materialia*, **48**(12), pp. 3177–3181 (juil. 2000).
- [38] J. M. BERMOND, J. J. MÉTOIS, X. EGEA et F. FLORET : « The equilibrium shape of silicon », *Surface Science*, **330**(1), pp. 48–60 (juin 1995).
- [39] A. PIMPINELLI et J. VILLAIN : *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University Press, United Kingdom (1990), ISBN 0521551986.
- [40] D. J. SROLOVITZ : « On the stability of surfaces of stressed solids », *Acta Metallurgica*, **37**(2), pp. 621–625 (1989).
- [41] P. NOZIÈRES : « Amplitude expansion for the Grinfeld instability due to uniaxial stress at a solid surface », *Journal of Physics I*, **3**, pp. 681–686 (1993).
- [42] A. DANESCU : « The Asaro-Tiller-Grinfeld instability revisited », *International Journal of Solids and Structures*, **38**, pp. 4671–4684 (2001).
- [43] Y. XIANG et E. WEINAN : « Nonlinear evolution equation for the stress-driven morphological instability », *Journal of Applied Physics*, **91**(11), pp. 9414–9422 (2002).
- [44] A. A. GOLOVIN, S. H. DAVIS et P. W. VOORHEES : « Self-organization of quantum dots in epitaxially strained solid films », *Physical Review E*, **68**, pp. 056203–056213 (2003).
- [45] D.-H. YEON, P.-R. CHA et M. GRANT : « Phase field model of stress-induced surface instabilities : Surface diffusion », *Acta Materialia*, **54**, pp. 1623–1630.
- [46] J. BERRÉHAR, C. CAROLI, C. LAPERSONNE-MEYER et M. SCHOTT : « Surface patterns on single-crystal films under uniaxial stress : experimental evidence for the Grinfeld instability », *Physical Review B*, **46**(20), pp. 13487–13495 (déc. 1992).
- [47] R. H. TORII et S. BALIBAR : « Helium crystals under stress : the Grinfeld instability », *Journal of low temperature*, **89**(1/2), pp. 391–400 (1992).
- [48] D.-J. EAGLESHAM et M. CERULLO : « Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100) », *Physical Review L*, **64**(16), pp. 1943–1946 (avr. 1990).
- [49] A. PONCHET, A. ROCHER, J.-Y. EMERY, C. STARCK et L. GOLDSTEIN : « Lateral modulation in zero-net-strained GaInAsP multilayers grown by gas source molecular-beam epitaxy », *Physical Review L*, **74**(6), pp. 3778–3782 (sept. 1993).

- [50] C. DUPORT : *Élasticité et croissance cristalline*, Thèse d'état (1996).
- [51] E. DORNEL, J.-C. BARBÉ, J. EYMERY et F. DE CRÉCY : « Surface evolution of strained thin solid films : Stability analysis and time evolution of local surface perturbations », dans *Proceedings of the EuroSimE conference*, IEEE (à paraître 2007).
- [52] E. DORNEL, J.-C. BARBÉ, J. EYMERY et F. DE CRÉCY : « Non-linear stability of surface evolution of strained thin solid films », *Physical Review B* (soumis 2007).
- [53] [Http ://www-cast3m.cea.fr/cast3m/index.jsp](http://www-cast3m.cea.fr/cast3m/index.jsp).
- [54] J. J. WORTMAN et R. A. EVANS : « Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium », *Journal of Applied Physics*, **36**(1), pp. 153–156 (1965).
- [55] J. J. MÉTOIS et P. MÜLLER : « Absolute surface energy determination », *Surface Science*, **548**(1–3), pp. 13–21 (jan. 2004).
- [56] D. J. EAGLESHAM, A. E. WHITE, L. C. FELDMAN, N. MORIYA et D. C. JACOBSON : « Equilibrium shape of Si », *Physical Review Letter*, **70**(11), pp. 1643–1646 (mars 1993).
- [57] J. GRILHE : « Study of roughness formation induced by homogeneous stress at the free surfaces of solids », *Acta Metallurgica et Materialia*, **41**(3), pp. 909–913 (1993).
- [58] D. LEGUILLON et E. SANCHEZ PALENCIA : *Computational of singular solutions in elliptic problems and elasticity*, Masson–John Wiley, Paris–New York (1987).
- [59] D. J. SROLOVITZ et S. H. DAVIS : « Do stresses modify wetting angles ? », *Acta Materialia*, **49**, pp. 1005–1007 (2001).
- [60] M.-C. M. LEE et M. C. WU : « Thermal annealing in hydrogen for 3-D profile transformation on silicon-on-insulator and sidewall roughness reduction », *Journal of microelectromechanical systems*, **15**(2), pp. 338–343 (avr. 2006).
- [61] O. BONNO, S. BARRAUD, F. ANDRIEU, D. MARIOLLE, F. ROCHETTE, M. CASSÉ, J. M. HARTMANN, F. BERTIN et O. FAYNOT : « High-field electron mobility in biaxially-tensile strained SOI : Low temperature measurement and correlation with the surface morphology », dans *IEEE symposium on VLSI* (juin 2007).
- [62] W. XIONG, G. GEBARA, J. ZAMAN, M. GOSTKOWSKI, B. NGUYEN, G. SMITH, D. LEWIS, C. R. CLEAVELIN, R. WISE, Y. SHAOFENG, M. PAS, T.-J. KING et J. COLINGE : « Improvement of FinFET electrical characteristics by hydrogen annealing », *IEEE Electron Device Letters*, **25**(8), pp. 541–543 (août 2004).
- [63] T. YAMANAKA, S. J. FANG, H. C. LIN, J. P. SNYDER et C. R. HELMS : « Correlation between inversion layer mobility and surface roughness measured by AFM », *IEEE Electron Device Letters*, **17**(4), pp. 178–180 (avr. 1996).
- [64] D. BASU, M. J. GILBERT et S. K. BANERJEE : « Surface roughness exacerbated performance degradation in silicon nanowire transistors », *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **24**(5), pp. 2424–2428 (sept. 2006).
- [65] E. RAMAYYA, D. VASILESKA, S. M. GOODNICK et I. KNEZEVIC : « Electron transport in Si Nanowires », *Journal of Physics : Conference series*, **38**, pp. 126–129 (2006).
- [66] J. WANG, E. POLIZZI, A. GHOSH, S. DATTA et M. LUNDSTROM : « A microscopic quantum simulation of Si/SiO₂ interface roughness scattering in silicon nanowire transistors », dans IEEE, réd., *Journal of computational electronics* (2004).

-
- [67] G. MAZZONI, A. L. LACAITA, L. M. PERRON et A. PIROVANO : « On surface roughness-limited mobility in highly doped n-MOSFET's », *IEEE Transactions on electron devices*, **46**(7), pp. 1423–1428 (juil. 1997).
- [68] I. POLISHCHUCK et C. HU : « Electron wavefunction penetration into gate dielectric and interface scattering - An alternative to surface roughness scattering model », dans *Technology digest of technical papers*, IEEE symposium on VLSI (2001).
- [69] F. GAMIZ, A. GODOY, F. JIMÉNEZ-MOLINOS, P. CARTUJO-CASSINELLO et J. B. ROLDAN : « Remote surface roughness scattering in ultrathin-oxide MOSFETs », dans IEEE, réd., *Proceedings of the 33rd European Solid State Device Research ESSDERC*, pp. 403–406 (2003).
- [70] T. LOW, M. F. LI, W. J. FAN, S. T. NG, Y.-C. YEO, C. ZHU, C. A., L. CHAN et D. L. KWONG : « Impact of surface roughness on silicon and germanium ultra-thin-body MOSFETs », dans IEEE, réd., *Proceedings of IEDM Conference*, pp. 151–154 (2004).
- [71] D. ESSENI : « On the modeling of surface roughness limited in SOI MOSFETs and its correlation to the transistor effective field », *IEEE Transactions on electron devices*, **51**(3), pp. 394–401 (mars 2004).
- [72] E. DORNEL, C. ISHIDEN, T. ERNST, J.-C. BARBÉ, J.-M. HARTMANN, V. DELAYE, F. AUSSENAC, C. VIZIOZ, C. BOREL, V. MAFFINI ALVARO et J. FOUCHER : « Hydrogen annealing of array of planar and vertically stacked Si nanowires », *Applied Physics Letters* (à paraître 2007).
- [73] J. M. HARTMANN, P. HOLLIGER, F. LAUGIER, G. ROLLAND, A. SUHM, T. ERNST, T. BILLON et N. VULLIET : « Growth of SiGe/Si superlattices on silicon-on-insulator substrates for multi-bridge channel field effect transistors », *Journal of Crystal Growth*, **283**, pp. 57–67 (juil. 2005).
- [74] S. BOREL, C. ARVET, J. BILDE, V. CAUBET et D. LOUIS : « Control of selectivity between SiGe and Si in isotropic etching processes », *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**(6B), pp. 3964–3966 (juin 2004).
- [75] L. MININNI, J. FOUCHER et P. FAURIE : « Advances in CD-AFM scan algorithm technology enable improved CD metrology », tm. 6518, p. 65183O, SPIE (2007).
- [76] A. PIROVANO, A. L. LACAITA, G. GHIDINI et G. TALLARIDA : « On the correlation between surface roughness and inversion layer mobility in Si-MOSFET's », dans IEEE, réd., *Electron device letters*, tm. 21 (jan. 2000).
- [77] L. RAYLEIGH : « On the instability of jets », *Proceedings of the London Mathematical Society*, **10**, pp. 4–13 (nov. 1878).
- [78] F. A. NICHOLS et W. W. MILLINS : « Surface- (interface-) and volume-diffusion contributions to morphological changes driven by capillarity », *Transactions of the metallurgical society of AIME*, **233**, pp. 1840–1848 (oct. 1965).
- [79] J. H. CHOY, S. A. HACKNEY et J. K. LEE : « Nonlinear stability analysis of the diffusional spheroidization of rods », *Journal of Applied Physics*, **77**(11), pp. 5647–5654 (juin 1995).
- [80] L. RAYLEIGH : « On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium », *Philosophical Magazine*, (34), pp. 481–502.
- [81] S. TANAKA, C. C. UMBACH et J. BLAKELY : « Annealing instabilities in small fabricated structures », *Surface Science*, **372**, pp. L298–L300.

- [82] H. KURIBAYASHI, R. HIRUTA, R. SHIMIZU, K. SUDOH et H. IWASAKI : « Shape transformation of silicon trenches during hydrogen annealing », *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **21**(4), pp. 1279–1283 (juil. 2003).
- [83] H. KURIBAYASHI, R. HIRUTA, S. R., K. SUDOH et H. IWASAKI : « Investigation of shape transformation of silicon trenches during hydrogen annealing », *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**(4A), pp. L468–L470 (mars 2004).
- [84] K. H., R. SHIMIZU, K. SUDOH et H. IWASAKI : « Hydrogen pressure dependence of trench corner rounding during hydrogen annealing », *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **22**(4), pp. 1279–1283 (juil. 2004).
- [85] K. SUDOH, H. IWASAKI, H. KURIBAYASHI, R. HIRUTA et R. SHIMIZU : « Numerical Study on Shape Transformation of Silicon Trenches by High-Temperature Hydrogen Annealing », *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**(9A), pp. 5937–5941 (sept. 2004).
- [86] M.-C. M. LEE et M. C. WU : « 3D silicon transformation using hydrogen annealing », dans *Solid-State Sensor, Actuator and Microsystems Workshop*, Hilton Head Island, South Carolina (juin 2004).
- [87] M.-C. M. LEE, J. YAO et M. C. WU : « Silicon profile transformation and sidewall roughness reduction using hydrogen annealing », dans *18th-IEEE-International-Conference-on-Micro-Electro-Mechanical-Systems-IEEE-Cat.-No.05CH37610*, IEEE, Piscataway, NJ, USA (2005).
- [88] U. BETHERS, J. SENNIKOV, A. TIMUHINS, J. VIRBULIS et Z. D. : « Modelling of surface diffusion in structured silicon », dans R. INTERNATIONAL SCIENTIFIC COLLOQUIUM, réd., *Modelling for Material Processing*, pp. 77–82 (juin 2006).
- [89] « Method of deforming a trench by a thermal treatment », Brevet numéro : US6 100 132.
- [90] T. SATO, I. MIZUSHIMA, J.-I. IBA, Y. TAKEGAWA, A. SUDO et Y. TSUNASHIMA : « A new substrate engineering for the formation of empty space in silicon (ESS) induced by silicon surface migration », dans IEEE, réd., *Proceedings of the VLSI Conference*, pp. 206–207 (1998).
- [91] T. SATO, N. AOKI, I. MIZUSHIMA et Y. TSUNASHIMA : « A new substrate engineering for the formation of empty space in silicon (ESS) induced by silicon surface migration », dans IEEE, réd., *Proceedings of the IEDM Conference*, pp. 517–520 (1999).
- [92] T. SATO, H. NII, M. HATANO, K. TAKENAKA, K. HAYASHI, H. ISHIGO, T. HIRANO, K. IDA, N. AOKI, T. OHGURO, K. INO, I. MIZUSHIMA et Y. TSUNASHIMA : « SON (silicon on nothing) MOSFET using ESS (empty space in silicon) technique for SoC applications », dans IEEE, réd., *Proceedings of the IEDM Conference*, pp. 809–812 (2001).
- [93] T. SATO, K. MITSUTAKE, I. MIZUSHIMA et Y. TSUNASHIMA : « Micro-structure transformation of silicon : A newly developed transformation technology for patterning silicon surfaces using the surface migration of silicon atoms by hydrogen annealing », *Japanese Journal of Applied Physics*, **39**(9A), pp. 5033–5038 (sept. 2000).
- [94] I. MIZUSHIMA, T. SATO, S. TANIGUCHI et Y. TSUNASHIMA : « Empty-space-in-silicon technique for fabricating a silicon-on-nothing structure », *Applied Physics Letters*, **77**(20), pp. 3290–3292 (nov. 2000).

-
- [95] T. SATO, I. MIZUSHIMA, S. TANIGUCHI, K. TAKENAKA, S. SHIMONISHI, H. HAYASHI, K. HATANO, M. SUGIHARA et Y. TSUNASHIMA : « Fabrication of Silicon-on-Nothing Structure by Substrate Engineering Using the Empty-Space-in-Silicon Formation Technique », *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**(1), pp. 12–18.
- [96] S. A. HACKNEY et G. C. OJARD : « Grain boundary grooving at finite grain size », *Scripta Metallurgica*, **22**, pp. 1731–1735 (1988).
- [97] P. TRITSCHER et P. BROADBRIDGE : « Grain boundary grooving by surface diffusion : an analytic nonlinear model for a symmetric groove », *proceedings of the Royal society of London A*, **450**, pp. 569–587 (1995).
- [98] P. BROADBRIDGE et P. TRITSCHER : « An integrable fourth-order nonlinear evolution equation applied to thermal grooving of metal surface », *Journl of Applied Mathematics*, **53**, pp. 249–265 (1994).
- [99] F. Y. GÉNIN, W. W. MULLINS et P. WYNBLATT : « Capillary instabilities in thin films : a model of thermal pitting at grain boundary vertices », *Acta Metallurgica and Materialia*, **40**(12), pp. 3239–3248 (1992).
- [100] W. M. ROBERTSON : « Grain-Boundary Grooving by Surface Diffusion for Finite Surface Slopes », *Journal of Applied Physics*, **42**(1), pp. 463–467 (1971).
- [101] T. XIN et H. WONG : « Grain-boundary grooving by surface diffusion with strong surface energy anisotropy », *Acta Materialia*, **51**, pp. 2305–2317 (2003).
- [102] D. MIN et H. WONG : « Grain-boundary by surface diffusion with asymmetric and strongly anisotropic surface energies », *Journal of Applied Physics*, **99**, pp. 023515 (jan. 2006).
- [103] W. ZHANG et S. J. H. : « Numerical simulation of grain-boundary grooving by surface diffusion », *Computational Material Science*, **3**, pp. 347–358 (1995).
- [104] W. ZHANG, P. SACHENKI et I. GLADWELL : « Thermal grain boundary grooving with anisotropic surface free energies », *Acta Materialia*, **52**, pp. 107–116 (2004).
- [105] W. ZHANG et I. GLADWELL : « Thermal grain boundary grooving with anisotropic surface free energy in three dimensions », *Journal of Crystal Growth*, **277**, pp. 608–622 (2005).
- [106] W. ZHANG, P. SACHENKO et I. GLADWELL : « Kinetics of thermal grain boundary grooving for changing dihedral angles », *Journal of Materials Research*, **17**(6), pp. 1495–1501 (juin 2002).
- [107] L. M. KLINGER, E. E. GLICKMAN, V. E. FRADKOV, W. W. MULLINS et C. L. BAUER : « Extensions of thermal grooving for arbitrary grain-boundary flux », *Journal of Applied Physics*, **78**(6), pp. 3833–3838 (sept. 1995).
- [108] M. W. W. : « The effect of thermal grooving on grain boundary motion », *Acta Metallurgica*, **6**, pp. 414–427 (juin 1958).
- [109] J. KANEL, A. NOVICK-COHEN et A. VILENKIN : « A numerical study of grain boundary motion in bicrystals », *Acta Materialia*, **53**, pp. 227–235 (2005).
- [110] H. ZHANG et H. WONG : « Coupled grooving and migration of inclined grain boundaries : Regime I », *Acta Metallurgica*, **50**, pp. 1983–1994 (2002).
- [111] H. ZHANG et H. WONG : « Coupled grooving and migration of inclined grain boundaries : Regime II », *Acta Metallurgica*, **50**, pp. 1995–2012 (2002).

- [112] B. SUN et Z. SUO : « A finite element method for simulating interface motion – II. Large shape change due to surface diffusion », *Acta Materialia*, **45**(12), pp. 4953–4962 (1997).
- [113] W. ZHANG : « Using MOL to solve a high order nonlinear PDE with a moving boundary in the simulation of a sintering process », *Applied Numerical Mathematics*, **20**, pp. 235–244 (1996).
- [114] W. ZHANG et I. GLADWELL : « Sintering of two particles by surface and grain boundary diffusion – a three-dimensional model and a numerical study », *Computational Materials Science*, **12**, pp. 84–104 (1998).
- [115] W. ZHANG, P. SACHENKO, J. H. SCHNEIBEL et I. GLADWELL : « Coalescence of the particles with different sizes by surface diffusion », *Philosophical Magazine A*, **82**(16), pp. 2995–3011 (2002).
- [116] F. WAKAI, M. YOSHIDA, Y. SHINODA et T. AKATSU : « Coarsening and grain growth in sintering of two particles of different sizes », *Acta Materialia*, **53**, pp. 1361–1371 (2005).
- [117] M. BOUVILLE, S. HU, L.-Q. CHEN, D. CHI et D. J. SROLOVITZ : « Phase-field model for grain boundary grooving in multi-component thin films », *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **14**, pp. 433–443 (2006).
- [118] M. KHENNER, A. AVERBUCH, M. ISRAELI et M. NATHAN : « Numerical simulation of grain-boundary grooving by level set method », *Journal of Computational Physics*, **170**, pp. 764–784 (2001).
- [119] G. L. J. BAILEY et H. C. WATKINS : « Surface tensions in the system solid copper-molten lead », *Proceedings of the Physical Society B*, **63**, pp. 350–358 (1950).
- [120] W. SHIN, W.-S. SEO et K. KOUMOTO : « Grain-boundary grooves and surface diffusion in polycrystalline alumina measured by atomic force microscope », *Journal of the European Ceramic Society*, **18**, pp. 595–600 (1998).
- [121] K.-Y. LEE et E. D. CASE : « A comparison of theoretical and experimental profiles for thermally-induced grain-boundary grooving », *The European Physical Journal of Applied Physics*, **8**, pp. 197–214 (1999).
- [122] E. RABKIN, L. KLINGER et V. SEMENOV : « Grain boundary grooving at the singular surfaces », *Acta Materialia*, **48**, pp. 1533–1540 (2000).
- [123] L. KLINGER et E. RABKIN : « Effects of surface anisotropy on grain boundary grooving », *Interface Science*, **9**, pp. 55–63 (2001).
- [124] P. SACHENKO, J. H. SCHNEIBEL et W. ZHANG : « Effect of faceting on the thermal grain-boundary grooving of tungsten », *Philosophical Magazine A*, **82**(4), pp. 815–829 (2002).
- [125] [Http://hydre.auteuil.cnrs-dir.fr/dae/competences/cnrs/consultation/desc.asp?poleID=16](http://hydre.auteuil.cnrs-dir.fr/dae/competences/cnrs/consultation/desc.asp?poleID=16).
- [126] B. CHALERS, R. KING et R. SHUTTLEWORTH : « The thermal etching of silver », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **193**(1035), pp. 465–483 (juil. 1948).
- [127] C. S. SMITH : « Grains, phases, and interphases : An interpretation of microstructure », *Transactions American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, **175**, pp. 15–51–(1948).
- [128] T. XIN et H. WONG : « A δ -function model of facets », *Surface Science Letter*, **487**, pp. L529–L533 (mai 2001).

-
- [129] T. XIN et H. WONG : « A new continuum scalar model of facets », dans *Material Research Society*, tm. 652 de *Y3.3* (2001).
- [130] T. XIN et H. WONG : « A spike-function model of facets », *Materials Science and Engineering A*, **364**, pp. 287–295 (août 2004).
- [131] P. DU et H. WONG : « A delta-function model for axially symmetric crystals », *Scripta Materialia*, **55**(12), pp. 1171–1174 (déc. 2006).
- [132] T. XIN et H. WONG : « A spike-function model of facets », *Materials Science and Engineering A*, **364**(1-2), pp. 287–295 (jan. 2004).
- [133] J. M. BERMOND, J. J. MÉTOIS, J. C. HEYRAUD et F. FLORET : « The equilibrium shape of silicon », *Surface Science*, **416**(3), pp. 430–447 (oct. 1998).
- [134] C. BARRETEAU : *Morphologie et énergétique des surfaces vicinales de métaux de transition*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI (sept. 2004).
- [135] T. J. LENOSKY, B. SADIGH, E. ALONSO, V. V. BULATOV, T. DIAZ DE LA RUBIA, J. KIM, A. F. VOTER et V. V. KRESS : « Highly optimized empirical potential model of silicon », *Modelling Simulation Material Science Engineering*, **8**, pp. 825–841 (sept. 2000).
- [136] F. DE CRÉCY : *Calcul par simulation atomistique des énergies, des contraintes, des constantes élastiques de surfaces non reconstruites et des épaisseurs critique pour le silicium*, Rapport interne, Commissariat à l'Énergie Atomique (juil. 2005).
- [137] Y.-W. MO, J. KLEINER, M.-B. WEBB et M.-G. LAGALLY : « Activation energy for surface diffusion of Si on Si(001) : A scanning-tunneling-microscopy study », *Physical Review L*, **66**(15), pp. 1998–2001 (avr. 1991).
- [138] M.-E. KEEFFE, C.-C. UMBACH et B. J.-M. : « Surface self-diffusion on Si from the evolution of periodic atomic step arrays », *Journal of the Physics and Chemistry of Solids (Materials Research Society Meeting)*, **55**(10), pp. 965–973 (oct. 1994).
- [139] J. SALENÇON : *Mécanique des milieux continus, tome I*, éditions de l'école polytechnique.

TITRE

Évolution morphologique par diffusion de surface et application à l'étude du dé-mouillage de films minces solides.

RÉSUMÉ

Le présent travail porte sur l'évolution morphologique d'un matériau en phase solide lorsqu'une diffusion des atomes en surface est considérée. Cette problématique, s'axant principalement sur le dé-mouillage et l'agglomération de films minces, est rencontrée en microélectronique mais reste générique en métallurgie et en microtechnologie.

La première partie présente, par l'expérience et la simulation, l'agglomération de films minces non contraints de silicium sur dioxyde de silicium. La ligne triple d'équilibre entre le film, le substrat et le gaz environnant, ainsi que les effets d'anisotropie apparaissent comme des paramètres prépondérants de l'évolution morphologique.

Dans la seconde partie, portant sur les films minces contraints de silicium, l'agglomération suivant les directions des dislocations a été expérimentalement observée et la dynamique de telles surfaces a été étudiée numériquement pour mettre en évidence la non-linéarité des instabilités liées à la contrainte élastique. Une forme d'équilibre nouvelle, où le film contraint n'est ni plan ni aggloméré, est mise en évidence.

La troisième partie ouvre la problématique de la diffusion de surface à des systèmes autres que des films minces notamment aux nanofils et aux microcavités où des géométries particulières peuvent être obtenues, conduisant à des procédés de fabrication et à des dispositifs innovants.

MOTS CLEFS

Diffusion de surface, recuit hydrogène, films minces, contrainte élastique, dé-mouillage, agglomération, simulation, caractérisation.

TITLE

Morphological evolution by surface diffusion and application to the study of dewetting of thin solid films.

ABSTRACT

This present work is about the morphological evolution of a solid material considering the diffusion of the atoms at the surface. This issue mainly deals with the dewetting and the agglomeration of thin films. It is encountered in microelectronics, but it is generic as it is also observed in metallurgy and microtechnology.

The first part presents, by experiments and simulations, the agglomeration of non-strained thin silicon films on silicon dioxide. The triple line equilibrium between the film, the substrate and the environmental gas as well as anisotropic effects appear to be governing parameters of the morphological evolution of solid films.

In the second part, on the strained thin films, the agglomeration following the dislocation directions has been experimentally observed, and the dynamic of such surfaces has been numerically studied to show the non-linearity due to elastic stress. A new equilibrium state, where the strained film is not plan, neither agglomerate, has been evidenced.

The third part opens the issue of surface diffusion on other systems than thin films, such as nanowires and microcavities where particular geometry may be obtained, allowing new processing methods and innovating devices.

KEY WORDS

Surface diffusion, hydrogen annealing, thin films, elastic stress, dewetting, agglomeration, simulation, characterization.
